# Zur Kenntnis der Skapolithgruppe

von

## Alfred Himmelbauer.

(Mit 8 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1910.)

Untersuchungen über das Verhalten isomorpher Mischkrystalle bezüglich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften sind bisher noch nicht sehr zahlreich. Aber auch die theoretischen Grundlagen sind zum Teil noch nicht vollkommen gesichert; dies gilt namentlich für die krystallographischen und optischen Eigenschaften, während das Verhalten der Dichten und durch die Untersuchungen Roozeboom's auch der Schmelzpunkte isomorpher Mischungen theoretisch gut begründet ist.<sup>1</sup>

Es wird hier der Versuch gemacht, an den Gliedern der Skapolithreihe, die durch ihre hohe Symmetrie in krystallographischer und optischer Beziehung relativ einfache Verhältnisse darbieten, das Verhalten in krystallographischer, physikalischer und chemischer Hinsicht zu studieren.

Die Skapolithgruppe wurde durch die klassische Arbeit G. Tschermak's <sup>2</sup> als isomorphe Reihe erkannt, nachdem sie früher in mehrere, meist vier unabhängige Minerale geschieden worden war. Tschermak erlebte die Genugtuung, daß der schärfste Gegner dieser Ansicht, Rammelsberg, selbst durch die Chlorbestimmung am Marialith mit zur Sicherstellung der Isomorphie beitragen mußte.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ich verweise hier auf C. Dölter, Physikalisch-chemische Mineralogie, Leipzig 1905, und B. Gossner, Beiträge zur Kenntnis der Isomorphie, Zeitschr. f. Krystall. etc., 1908, XLIV, p. 417.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Die Skapolithgruppe. Diese Sitzungsberichte, LXXXVIII, 1883, p. 1142.

Heute ist die Tschermak'sche Auffassung wohl ganz allgemein von den Mineralogen angenommen. Seit der Untersuchung Tschermak's ist nun keine auch nur etwas größere Publikation über Skapolithe erschienen; diese etwas befremdlich erscheinende Tatsache findet ihre Erklärung wenigstens teilweise in der Schwierigkeit, sich von diesen Mineralen einwandfreies Material zu verschaffen, relativ einwandfrei wenigstens, da kein Skapolith ganz frei von Einschlüssen und Zersetzungsprodukten ist. Die Skapolithe scheinen überhaupt Minerale vorzustellen, die sich nur unter besonderen Verhältnissen bilden und sich leicht in andere Mineralien, hauptsächlich Muskovit, umwandeln.

## Material.

Tschermak¹ hatte schon vor längerer Zeit gezeigt, daß selbst Skapolithe von einem Fundort in ihrer chemischen Zusammensetzung beträchtlich variieren können. Es mußte also immer eine Stufe soviel Material liefern, daß alle Untersuchungen an demselben ausgeführt werden konnten. Andrerseits sollten die Skapolithe möglichst rein sein, eine Aufgabe, die sich allerdings überhaupt nur mit einer gewissen Annäherung durchführen läßt, da auch die vollkommen durchsichtigen und farblosen Arten bei der Betrachtung unter dem Mikroskop zahlreiche Einschlüsse, häufig von Flüssigkeiten und Glas, erkennen lassen.

Drei von den Skapolithen, die Sipöcz<sup>2</sup> im Jahre 1881 analysiert hatte, konnten verwendet werden; es sind das

# 1. Skapolith von Malsjö, Schweden.

Von diesem Vorkommen lag ein milchweißes, durchscheinendes Spaltungsstück vor. Im Dünnschliff erkennt man ziemlich unregelmäßig eingeschlossene Calcitkörnchen von sehr variabler Größe. Daneben tritt noch in geringer Menge

<sup>1</sup> L. c.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Analyse einiger Skapolithe. Tschermak's Min. u. petrogr. Mitt., IV, p. 265.

ein stark doppelbrechendes Mineral auf, dessen Brechungsquotienten höher sind als α und ε des Skapolithes, vermutlich ein Glimmer.

# 2. Skapolith von Arendel, Norwegen.

Dieser bildet dünne, farblose Nadeln in körnigem Kalkstein. Ein Dünnschliff durch eine solche Nadel zeigt, daß das Mineral fast vollkommen frei von Einschlüssen ist; nur entlang einem Sprunge war Calcit eingedrungen.

Makroskopisch konnte öfter beobachtet werden, daß sich Glimmerblättchen um den Skapolith anlegen.

# 3. Skapolith von Gouverneur.

Krystallbruchstücke dieses Minerals waren weiß, durchscheinend, manche ganz durchsichtig. Im Dünnschliff erkennt man, daß sich entlang Sprüngen geringe Mengen eines stark doppelbrechenden Minerals gebildet hatten, dessen beide Brechungsquotienten höher als die des Skapolithes waren, vermutlich ein Muskovit.

Die Analysen der drei Skapolithe (mit den letzten Chlorbestimmungen) sind:

	1.	2.	3.
$SiO_2$	52.48	52.57	52.65
$Al_2O_3$	25.56	24.24	25.32
Fe <sub>2</sub> O	0.38	0.26	0.11
CaO	12:44	11.57	11.30
MgO	_	_	0.23
Na <sub>2</sub> O	6.52	7 · 19	6.64
K <sub>2</sub> O	0.79	0.42	1.58
C1	0.70	1.63	2.14
SO <sub>3</sub>	0.58	0.90	0.14
$CO_2 \dots \dots$	0.14	0.39	_
$H_2O$	0.61	0.69	0.42
	101.21	99.86	100.53

Eine weitere Serie von Skapolithen wurde von mir analysiert. Es sind dies: Mejonit vom Vesuv, Skapolith von Grass Lake, Jefferson Cty, Skapolith von Bolton, Massachusetts, Skapolith von Gulsjö, Schweden, Couzeranit von Ariége, Frankreich, und Marialith von Pianura bei Neapel. Die Bestimmungen

sind nur Teilanalysen, indem nur die beim Aufschließen mit Natriumkaliumcarbonat abscheidbaren Oxyde bestimmt wurden. Da einmal durch die Untersuchungen Tschermak's die isomorphe Mischbarkeit der Skapolithe und die Zusammensetzung ihrer Endglieder festgestellt ist, genügt es, aus den beiden sichersten Daten, welche eine sorgfältige Analyse liefert, nämlich den Gewichtsprozenten SiO, und CaO, die Zusammensetzung des analysierten Skapolithes zu berechnen. Allerdings wäre es von Interesse gewesen, über die Möglichkeit einer Existenz von SO<sub>3</sub>- und CO<sub>2</sub>-haltigen Skapolithen etwas Näheres zu erfahren — das ist jedoch eine ganz spezielle Untersuchung, die wahrscheinlich mit den alten Methoden der Cl-, SO2- und CO.-Bestimmung überhaupt nicht exakt durchführbar sein dürfte, sondern die Anwendung ganz neuer Methoden erfordert. Ich hoffe diese Untersuchungen später durchführen zu können und werde dann die hier angegebenen Analysen ergänzen.

Die Existenz eines CO<sub>2</sub>-haltigen Endgliedes der Skapolithgruppe erscheint mir übrigens sehr unsicher, da ich fast in allen Skapolithen im Dünnschliff Calcit nachweisen konnte.

# 4. Mejonit vom Vesuv.

Der Mejonit wurde von einer Druse in einem Kalkblocke der Somma entnommen; die Krystalle waren vollkommen farblos und durchsichtig, mit wenigen Einschlüssen von schwarzem Augit. Im Dünnschliff erwiesen sie sich als frei von Einschlüssen. Da für die übrigen Untersuchungen, speziell für die Bestimmung der Kieselsäure, viel Material benötigt wurde, blieb zur Analyse nur ein einziger großer Krystall übrig, der zerkleinert und sorgfältig ausgesucht wurde.

Es wurde hier nur SiO2 bestimmt.

$$SiO_2 \dots 41 \cdot 42^0/_0$$

Eine Quantität von 0.5788 g gab 0.2500 g SiO<sub>2</sub>.

# Skapolith von Grass Lake.

Von diesem Skapolith war ein großer, 6 cm langer und 4 cm dicker Krystall vorhanden, von brauner Farbe; die reinsten Splitter waren farblos oder ganz lichtgelb gefärbt; die unterste

Partie des Krystalles, mit der er aufgewachsen war, war durch Augit und Molybdänglanz stark verunreinigt.

Ein Dünnschliff durch eine reine Partie ließ sehr feine Einschlüsse erkennen, die vollkommen parallel den Spaltrissen angeordnet waren. Dieselben gehörten verschiedenen Mineralien an. Ein Teil war deutlich schwächer lichtbrechend als der Skapolith, stark doppelbrechend, an einem Korn wurde auch wiederholte Zwillingslamellierung konstatiert. Das Mineral war also Calcit. Ein anderer Teil hatte Brechungsquotienten, die zwischen denen des Skapolithes lagen, kleiner als ω, größer als s, manchmal auch ein Brechungsquotient sehr schwach größer als ω, der andere deutlich größer als ε. Dasselbe Verhalten zeigte auch eine größere Partie eines stark doppelbrechenden Minerals, das aus lauter parallel angeordneten Fasern bestand und offenbar den Beginn einer Zersetzung des Skapolithes vorstellte. In den Längsrichtungen der Fasern lag \gamma'. Alle diese Eigenschaften stimmten mit Muskovit. Endlich kamen noch Nadeln vor, die in beiden Stellungen stark höher lichtbrechend waren als der Skapolith und vielleicht aus Augit bestanden. Ob auch aller Calcit hier als sekundär zu deuten ist, erscheint mir zweifelhaft, ein Teil sicherlich, da von einem berührenden großen Calcitkorn deutlich ein Eindringen von Calcit in den Skapolith zu beobachten war.

Die Analyse an vollkommen reinem Materiale ergab:

Si O <sub>2</sub>	47.30
$Al_2O_3$	
$\operatorname{Fe}_{2}\operatorname{O}_{3}\ldots\ldots$	
Ca O	17:34
Mg O	0.15

in guter Übereinstimmung mit der von E. S. Sperry<sup>1</sup> angegebenen Analyse.

Die Belegzahlen sind: Angewandte Substanz 1·0966 g,  $SiO_2$  0·5150+0·0037 = 0·5187 g,  $Al_2O_3$  0·2818+0·0032 = 0.2850 g,  $Fe_2O_3$  0·0035 g, CaO 0·1901 g,  $Mg_2P_2O_7$  0·0044 g, entsprechend MgO 0·0016 g.

<sup>1</sup> Bei E. Dana, The system of Mineralogy, New York 1892.

# Skapolith von Bolton.

Von diesem Vorkommen wurde ein Bruchstück eines größeren Handstückes aus dem k. k. Hofmuseum verwendet. Der Skapolith kam zusammen mit Quarz und Muskovit vor und bildete eine weiße, an einzelnen Stellen farblose, durchsichtige, grobspätige Masse, die noch mehrere Krystallflächen erkennen ließ.

Im Dünnschliffe konnte man wieder die Anwesenheit einer allerdings sehr geringen Menge von Calcit, ferner von Muskovit sehen.

Ausgesuchtes Material ergab:

$SiO_2$ .		٠									$47.09^{0}/_{0}$
$Al_2O_3$				•							25.39
$Fe_2O_3$				•				٠	•		0.10
CaO.											16.62
MgO	٠	۰	٠		٠	٠	•				0.20

 $1\cdot0261\,g$  bei  $110\,^{\circ}$  getrockneten Pulvers gaben  $\rm Si\,O_2$   $0\cdot4805+0\cdot0027=0\cdot4832\,g,\, \rm Al_2O_3\,\,0\cdot2570+0\cdot0035=0\cdot2605\,g,\, \rm Fe_2O_3\,\,0\cdot0010\,g,\, \rm Ca\,O\,\,0\cdot1705\,g,\, \rm Mg_2\,P_2O_7\,\,0\cdot0057\,g,\, entsprechend\,\,0\cdot0021\,g\,\,\rm Mg\,O.$ 

# Skapolith von Gulsjö, Schweden.

Verwendet wurde ein Bruchstück eines größeren einheitlichen Stückes; der Skapolith war weiß, durchscheinend.

Im Dünnschliffe zeigten die äußeren Partien entlang Spaltrissen und Sprüngen eine (offenbar sekundäre) Einlagerung von Calcit. In beiden Stellungen war der Brechungsquotient des stark doppelbrechenden Minerals deutlich niedriger als der entsprechende Brechungsquotient des Skapolithes.

Die Analyse an ausgesuchtem Materiale ergab:

$SiO_2$ .		۰		۰				٠		$51.09^{0}/_{0}$
$\mathrm{Al_2O_3}$		٠	٠		٠	٠				23.86
$Fe_2O_3$		•	•				0		٠	0.16
CaO.	٠			٠				۰		12.40
MgO										0.02

Belegzahlen:  $1.0602 \, g$  bei  $110^{\circ}$  getrockneten Pulvers gaben  $\mathrm{Si}\,\mathrm{O}_2$   $0.5354 + 0.0062 = 0.5416 \, g$ ,  $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$   $0.2517 + 0.0013 = 0.2530 \, g$ ,  $\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$   $0.0017 \, g$ ,  $\mathrm{Ca}\,\mathrm{O}\,\mathrm{O}\,\mathrm{1315}\, g$ ,  $\mathrm{Mg}_2\mathrm{P}_2\mathrm{O}_7$   $0.0005 \, g$ , entsprechend  $\mathrm{Mg}\,\mathrm{O}\,\mathrm{O}\,\mathrm{O}\,\mathrm{0001}\, g$ .

# Couzeranit von Ariége, Frankreich.

Der Couzeranit bildet langsäulenförmige, wasserklare Prismen in einem feinkörnigen weißen Kalksteine. Um hinreichend Material zu gewinnen, mußten drei Handstücke, die jedoch von derselben Sendung stammten, verwendet werden. Der an den Prismen noch anhaftende Kalk wurde durch stark verdünnte Salzsäure entfernt. Dabei machte ich die interessante Beobachtung, daß die Säulen fast immer zahlreiche Bruchflächen annähernd senkrecht zur Prismenzone zeigten und daß sich zwischen den Bruchflächen, teilweise auch an den Prismenflächen, eine ganze Haut von einem Mineral gebildet hatte, die sich wie eine Haube abheben ließ. Unter dieser Haut waren am Skapolith Ätzerscheinungen zu beobachten, was sich besonders schön an einem Säulchen zeigte, das auch die Pyramidenflächen aufwies; diese waren von tiefen Ätzgrübchen bedeckt. Das Mineral verdankt also offenbar einer Zersetzung des Skapolithes seine Entstehung.

Die mikroskopische Untersuchung ließ erkennen, daß das Mineral aus Fasern bestand, die zweiachsig negativ waren mit einem hohen Achsenwinkel (schätzungsweise 70 bis 80°) und schwacher Dispersion  $\rho > v$ , ein Verhalten, das auf einen Alkaliglimmer hinweist; damit stimmt auch, daß die Fasern parallel der Längsrichtung gerade auslöschten und  $\gamma'$  in der Längsrichtung hatten. In einem Dünnschliff durch einen Couzeranitkrystall wurde in schlauchförmigen Kanälen parallel der Hauptachse ein stark lichtbrechendes und stark doppelbrechendes Mineral beobachtet, das einachsig positiv war. Es ist schwer, für dieses Mineral eine plausible Annahme zu machen; man könnte eventuell an Zirkon denken.

Die Analyse an vollkommen reinem Materiale ergab:

	1	2	Mittel
SiO <sub>2</sub>	$56.61^{0}/_{0}$	$56.73^{\circ}/_{\circ}$	$56.67^{\circ}/_{\circ}$
$Al_2O_3$ .	19.47		19.47
$Fe_2O_3$	0.11	0.28	0.20
CaO.	7.13	7.02	7.08
MgO.	0.45	unwägbare	0.23
		Spur	

Ad 1.  $0.4752\,g$  bei 110° getrockneten Pulvers gaben SiO<sub>2</sub>  $0.2651 + 0.0039 = 0.2690\,g$ , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $0.0861 + 0.0064 = 0.0925\,g$ , Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $0.0005\,g$ , CaO  $0.0339\,g$ , Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  $0.0030\,g$ , entsprechend MgO  $0.0011\,g$ .

Ad 2.  $0.9430\,g$  bei 110° getrockneten Pulvers gaben SiO<sub>2</sub>  $0.5306+0.0044 = 0.5350\,g$ , Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $0.0026\,g$ , CaO  $0.0662\,g$ . Die Bestimmung des Al mißlang.

# Marialith von Pianura, Phlegräische Felder.

Vom Marialith sammelte ich Material aus drei größeren Stufen, die ich zufällig bei einem Wiener Mineralienhändler erwarb. Die winzigen Krystalle dieses Skapolithes (sie sind im Maximum 3 mm lang und 1 mm dick) waren in dem Gestein sehr zahlreich und fielen beim Zerschlagen desselben leicht heraus. Sie waren aber dunkelbraun oder dunkelgrün bis schwarz gefärbt infolge der massenhaften Einschlüsse, die sie in ihrem Innern bargen.

Das Material wurde ziemlich grob gepulvert und mit einer schweren Flüssigkeit (Methylenjodid+Benzol) in mehrere Partien getrennt; die leichtesten Partien waren nur mehr hellgrün gefärbt. Nun pulverisierte ich das Material feiner und trennte mit Hilfe eines sehr starken Elektromagneten — durch gütige Vermittlung des Herrn Dozenten Dr. Hess konnte ich diesen Versuch an dem starken Elektromagneten des tierärztlichen Institutes durchführen. So erhielt ich eine allerdings kleine Quantität von Pulver, das fast vollkommen farblos war.

Unter dem Mikroskop konnte man allerdings noch deutlich Einschlüsse wahrnehmen; diese bestanden, wie ich mich auch an einem Dünnschliff an dem Gestein selbst überzeugte, größtenteils aus einem schwarzen, völlig undurchsichtigen Mineral, das wohl Magnetit ist; ferner in geringerer Menge aus dunklem Augit und aus einem hellgrünen Glase.

Die Analyse, an der geringen Quantität von 0.1581 g ausgeführt, erforderte natürlich besondere Sorgfalt. Es wurden gefunden:

 $SiO_2 \ 0.0915 + 0.0007 = 0.0922 \ g$ ,  $Al_2O_3 \ 0.0288 + 0.0046 + 0.0005 = 0.0339 \ g$ ,  $Fe_2O_3 \ 0.0024 \ g$ ,  $CaO \ 0.0057 \ g$ ,  $Mg_2P_2O_7 \ 0.0035 \ g$ , entsprechend  $MgO \ 0.0012 \ g$ .

 ${\rm Fe_2O_3}$  wurde in  ${\rm Fe_3O_4}$  (Magnetit) umgerechnet und ergab  $0.0023\,g$  Magnetit. Die Zahl von Mg wurde zur Berechnung von Diopsid  ${\rm CaMg\,Si_2O_6}$  (an Stelle des Augites) verwendet; ich erhielt  $0.0062\,g$  Diopsid.

Es bleibt also eine Quantität reinen Marialithes von  $0.1496\,g$ , welche  $0.0887\,g$  SiO<sub>2</sub>,  $0.0339\,g$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $0.0041\,g$  CaO lieferte, also

$SiO_2$						•	$59 \cdot 29^{0}/_{0}$
$Al_2O_3$ .	•				٠	•	22.66
CaO	٠		٠				$2 \cdot 74$

# Spezifisches Gewicht.

Sipöcz¹ gibt für die von ihm analysierten Skapolithe folgende spezifische Gewichte an (pyknometrische Bestimmungen):

Malsjö	2.675	(bei	20°	C.)
Arendal	2.676	( »	21°	C.)
Gouverneur	2.660	( »	20°	C.)

Meine Bestimmungen wurden ebenfalls mit dem Pyknometer ausgeführt, weil diese Methode, wenn sie mit allen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt wird, immer noch die genaueste ist, vorausgesetzt, daß größere Mengen des Minerals zur Verfügung stehen. Zur Entfernung der Luft kam das gefüllte Pyknometer jedesmal unter die Luftpumpe, dann wurde es behufs Erzielung einer konstanten Temperatur in ein Wasserbad von 20° C. gesetzt, bis es dessen Temperatur angenommen hatte; der Stöpsel muß immer in gleicher Stellung aufgesetzt werden (Koinzidenz zweier Marken auf dem Stöpsel und dem Hals des Pyknometers). Mittels einer Kapillare wurde der Stand des Wassers in dem durchbohrten Stöpsel auf eine eingeritzte Marke gebracht, dann wurde das Pyknometer rasch getrocknet und gewogen; die Wägungen wurden zwei- bis dreimal wiederholt. Auf diese Weise kann man die dritte Dezimale noch vollkommen genau erhalten.

<sup>1</sup> L. c.

#### A. Himmelbauer,

Die Resultate meiner Bestimmungen sind (20° C.):

Skapolith,	Grass Lake	2.7130
»	Gulsjö	2.6684
»	Bolton	2.7362
Couzerani	t	2.6252

In der berühmt gewordenen Arbeit von G. Tschermak¹ über die Feldspate wurde zum erstenmal ein additives Verhalten der spezifischen Gewichte von isomorphen Mischungen festgestellt und gezeigt, wie sich aus den spezifischen Gewichten der Endglieder und der bekannten chemischen Zusammensetzung eines Mischkrystalles dessen Dichte berechnen lasse. Wenn m und n die Anzahl der Grammolekel der Komponenten im Mischkrystall und n0 und n0 deren Molekulargewichte bedeuten, ferner n1 und n2 ihre Molekularvolumina, so ist das spezifische Gewicht

$$\delta = \frac{mA + nB}{mM + nN},\tag{1}$$

respektive das spezifische Volum

$$\omega = \frac{mM + nN}{mA + nB}.$$
 2)

Einen anderen Ausdruck hat dafür J. W. Retgers<sup>2</sup> gegeben, dem wir zahlreiche Untersuchungen an isomorphen Mischkrystallen verdanken. G. Wulff<sup>3</sup> zeigte dann, daß man die Retger'schen Formeln übersichtlich folgendermaßen darstellen könne:

$$\omega(m_1 + m_2) = m_1 \omega_1 + m_2 \omega_2 \tag{3}$$

und

$$\delta(\mathbf{y}_1 + \mathbf{y}_2) \equiv \mathbf{y}_1 \delta_1 + \mathbf{y}_2 \delta_2. \tag{4}$$

Dabei bedeutet  $\omega$  das spezifische Volum des Mischkrystalles,  $\omega_1$  und  $\omega_2$  das seiner Komponenten; die Zusammensetzung des Mischkrystalles wird in Gewichtsprozenten  $m_1$ und  $m_2$  der Bestandteile ausgedrückt;  $m_1 + m_2 = 100$ .

Analog sind  $\delta_1$  und  $\delta_2$  die spezifischen Gewichte der Komponenten, welche den Mischkrystall mit dem spezifischen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Diese Sitzungsberichte, L, 1864, p. 566.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Zeitschr. f. physikal. Chemie, III., IV., V., VII., VIII. Bd.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Zeitschr. f. Krystallogr., 1902, XXXVI, p. 1.

Gewichte  $\delta$  zusammensetzen;  $\nu_1$  und  $\nu_2$  sind die Volummengen der Komponenten;  $\nu_1 + \nu_2 = 100$ .

[Diese Ableitung läßt sich leicht mit der von Tschermak in Übereinstimmung bringen; es ist nämlich 3)

$$m_1 = \frac{100 mA}{mA + nB}, \quad m_2 = \frac{100 nB}{mA + nB}$$

$$\omega_1 = \frac{M}{A}, \qquad \omega_2 = \frac{N}{B},$$

$$100(mA + nB) \qquad 100 mA \qquad M \qquad 100 nB$$

$$\omega \frac{100(mA+nB)}{mA+nB} = \frac{100mA}{mA+nB} \cdot \frac{M}{A} + \frac{100nB}{mA+nB} \cdot \frac{N}{B}$$

$$\omega = \frac{mABM+nABN}{AB(mA+nB)} = \frac{mM+nN}{mA+nB} \cdot$$

Formel 3) besagt, die Masse der Mischung  $\delta(\nu_1 + \nu_2)$  sei gleich der Summe der Massen der sich mischenden Komponenten, Formel 4), das Volum der Mischung sei gleich der Summe der Volumina der Komponenten (G. Wulff).

Retgers schließt ferner aus seinen Untersuchungen, daß in den isomorphen Mischkrystallen die Komponenten in ihrem reinen unveränderten Zustande, also auch mit ihrer wirklichen Dichte vorhanden seien. Dagegen wendet sich Gossner,¹ der die Anschauung vertritt, daß die Komponenten ihre Volumina in der Mischung ausgleichen. Theoretisch besteht zwischen beiden Anschauungen ein wesentlicher Unterschied, praktisch fällt eine Entscheidung schwer; jedenfalls wird aber das additive Verhalten der spezifischen Gewichte, respektive spezifischen Volumina dadurch nicht in Frage gestellt.

Speziell die Skapolithgruppe ist für eine Entscheidung in dieser Frage nicht geeignet, einerseits wegen der nicht genügenden Reinheit der Krystalle, andrerseits wegen der geringen Differenz in den Molekulargewichten der beiden Endglieder:

$$A_{\text{(Me)}} = 893.52$$
  $B_{\text{(Ma)}} = 848.55$ 

Ich gebe nun eine Zusammenstellung der zuverlässigeren<sup>2</sup> älteren Analysen, soweit sie eine Angabe über die Dichte des analysierten Materiales geben, und der wenigen neueren Bestimmungen.

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> Auswahl nach Tschermak.

126

## A. Himmelbauer,

Al2O3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na.,O	K,0	CI	503	603	H <sub>2</sub> O
30.89 0.41		21.41	0.83	1.25	0.93				*61.0
32.09		21.45	0.31	1.35	92.0	0.14		0.72	0.27
30.37		20.17	0.15	1.15	2.75	1		1	0.58*
29.83		18.98	0.13	2.73	1.40				0.41*
28.05 0.30**		18.50	1	2.91	0.74	0.15	0.10	3.00	09.0
27.51		17.59	1.20	3.05	1.40	1			1.48*
25.76 0.64**		16.89	0.52	3.88	0.52	0.68	0.25	4.33	0.84
		17.34	0.15		1	1	1	1	
		16.62	0.30	l	1	1		1	1
		15.94	0.43	3.65	1.15	0.30	1	2.73	0.20
29.09		15.40		3.25	I	1		1	0.61*
		15.02	1.29	4.52	0.54	1		1	0.74*
54		14.44	1	6.14	0.65	1	1	-	×69.0
25.08		14.08		2.98	1.01	1	1	1	3.25*
25.81 0.75 1		13.34	0.58	60.2	0.85	1		1	0.41*
		12.40	0.03	1	1	1	1	1	l
26.42		13.11	1	6.62	0.45	0.10	62.0	1	0.43
23.68 0.58		12.36	0.02	6.59	22.0	1	1	2.63	1.50
	_					_		_	

- 4	0	~
-,	٠,	/

7 Nach der Berechnung Tschermak's.

4 Dazu 0.14 MnO.

Zur Kenntnis der Skapolithgruppe.

0.61	0.20	69.0	0.42	0.49	1	*86.0	98.0	0.13*	1	2.41*	1	1.04*	9-16	4.55	92.0				
0.14	1	0.39	[	2.15	1	1	1	1	1	1	1	1		-	1.06			Glühverlust.	0.
0.58	99.0	06.0	0.14	1.31	İ	1	08.0	1	1	1	- Special Spec	Į	1	and the second	1	I	_	* Glü	** FeO.
1.70	0.12	1.63	2.14	2.14	1		2.41	1	-		l	1		1	3.02	1			
62.0	0.47	0.42	1.58	0.71	1.50	6.43	1.13	2.14	2.0	06.0	1.27	0.46	1	0.78	0.40	1.14			
6.52	7.03	7.19	6.64	8.16	3.86	3.55	8.36	9.83	9.4	89.2	99.8	10.07	1	8.65	10.48	9.31		8 Mn O.	39 Mn O.
1	-	1	0.23	10.0	1	1.40	1	0.23	1		0.30	0.36	0.45	0.49	0.29	0.30		5 Dazu 0.18 MnO.	6 Dazu 0.39 MnO.
12.44	12.83	11.57	11.30	10.00	11.63	8.76	60-6	8.77	0.6	9.44	9.58	62.2	20.2	6.85	5.29	4.60			
0.39**	1	0.56**	0.11**	0.57**	1	1	0.40	1	1	1	1.144	1.045	0.30	9	0.27**	1		CO.	
25.56	25.60	24.24	25.32	23.11	25.32	23.68	25.45	23.80	24.8	23.05	23.95	22.45	19.47	22.68	21.37	21.67		1, 2 Ohne Abrechnung der CO2.	LCI.
52.48	53.24	52.57	52.65	53.10	54.87	53.97	54.86	54.70	55.5	56.55	56.04	26.00	26.67	56.69	62.29	62.28		Ohne Abred	3 Dazu 2·15 NaCl
19.	20.	21.	61	23.	24.3	25.	26.	27.	28.	29.	30.	31.	32.	33.	34.	35.7		1, 10	3 Da

#### A. Himmelbauer,

		-	Molekular-
	Dichte	<sup>0</sup> / <sub>0</sub> Ma	gewicht
1. Mejonit vom Vesuv, v. Rath (1853)	$2 \cdot 734 - 2 \cdot 737$	12	888 · 2
2. » » Neminar (1875)	2.716	14	887.2
3. Ersbyit, Ersby, v. Rath (1871)	2.723	19	885
4. Mejonit, Laach, v. Rath (1868)	$2 \cdot 769$	23	883 · 2
5. Skap., 1 Rossie, Sipöcz (1877)	$2 \cdot 731$	26	881.81
6. » Bucks Cty, Leeds (1873)	2.708	31	879.6
7. » Grass Lake, Sperry (1892)	2.715	31	879.6
8. » » Himmelb. (1909).	2.713	31	879.6
9. » Bolton, Himmelbauer (1909).	2.736	32	879.2
10. » <sup>2</sup> Boxboroux, Becke (1877)	2:720	33	878 · 8 -
11. » Bolton, Petersen (1875)	2.718	37	877
12. » Wolff (1843)	2.718	39	876
13. Eckebergit, Hesselkulla, Wolff (1843)	2.735	41	875.2
14. Skap., Arendal, Damour (1862)	2.68	44	873.8
15. » Wolff (1846)	2.712	47	872.4
16. » Gulsjö, Himmelbauer (1909)	2:668	49	871.5
17. > Kupfermine, Damara, Wulf (1887)	2.683	51	870.6
18. » French Creek Pa., Genth (1890)	2.675	51	870.6
19. » Malsjö, Sipöcz (1882)	2.675	52	870.1
20. » Husab, Damara, Wulf (1887)	2.682	53	869.7
21. > Arendal, Sipöcz (1882)	2.676	54	869 · 2
22. » Gouverneur, Sipöcz (1882)	2.660	55	868.8
23. > Pierrepont, Sperry (1892)	2.688	58	867.4
24. » Steinhag, Wittstein (1868)	2.69	59	867.0
25. Dipyr, Pouzac, Schulze (1881)	2.613	63	865.2
26. Skap., Ripon, Adams (1879)	2.654-2.605	64	864.8
27. Mizzonit, Vesuv, v. Rath (1863)	2.623	64	864.8
28. Dipyr, Libarens, Delesse (1844)	$2 \cdot 646$	65	864.3
29. » Pouzac, Damour (1862)	2.65	66	863.8.
30. Skap., Bolton, Hermann (1851)	2.66	66	863.8
31. Prehnitoid, Solberg, Blomstrand (1854)	2.50	69	862.5
32. Couzeranit, Ariège, Himmelbauer (1909		72	861.1
33. Dipyr, Libarens, Pisani (1862)	2.62	72-	- 861.1
34. Skap., Macomb N. Y., Sperry (1892)	2.601	76	859.3
35. Marialith, Neapel, v. Rath (1866)	2.5693	89	853.4

Um den Zusammenhang der Dichte mit dem spezifischen Gewichte, respektive spezifischen Volum übersehen zu können, wurden aus den Analysen die Molekularprozente Mejonit und Marialith berechnet, welche der betreffenden Analyse ent-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ursprüngliche Analyse ohne Abrechnung des CO<sub>2</sub>.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ursprüngliche Analyse.

<sup>3</sup> Nach der Berechnung Tschermak's.

sprachen. Die Berechnung geschah auf graphischem Wege, indem als Abszissen die Molekularprozente Marialithsubstanz, als Ordinaten die Gewichtsprozente SiO<sub>2</sub>, respektive CaO aufgetragen wurden. Die Bestimmung der CaO- und SiO<sub>2</sub>-Kurve wurde so vorgenommen, daß für je zehn Molekularprozente Marialithsubstanz die theoretische Zusammensetzung der Mischung berechnet wurde; die einzelnen Punkte wurden durch Gerade verbunden, eine Annäherung, die bei der großen Ähnlichkeit der Kurve mit einer Geraden erlaubt ist.

Die berechnete Zusammensetzung für die 11 Mischungen ist folgende:

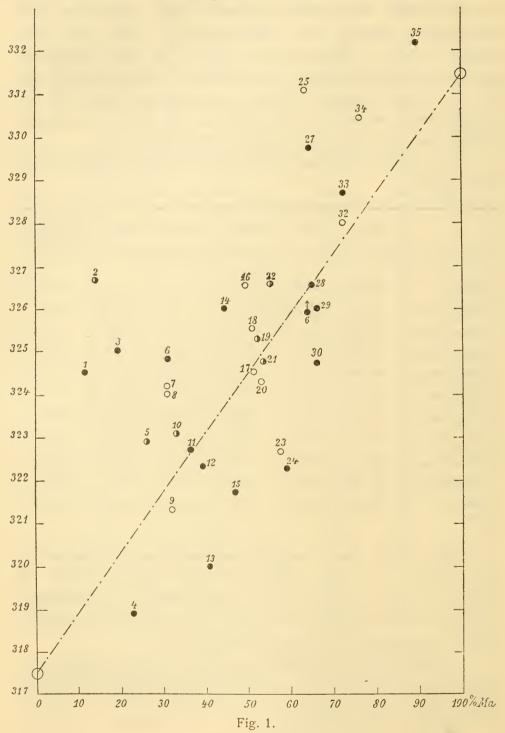
	$\operatorname{SiO}_2$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca O	Na <sub>2</sub> O	Na Cl	Molekular- gewicht
Me <sub>100</sub> Me <sub>90</sub> Ma <sub>10</sub> Me <sub>80</sub> Ma <sub>20</sub> Me <sub>70</sub> Ma <sub>30</sub> Me <sub>60</sub> Ma <sub>40</sub> Me <sub>50</sub> Ma <sub>50</sub> Me <sub>40</sub> Ma <sub>60</sub> Me <sub>20</sub> Ma <sub>80</sub> Me <sub>10</sub> Ma <sub>90</sub> Ma <sub>100</sub>	40·56 42·80 45·07 47·36 49·67 52·01 54·37 56·75 59·17 61·61 64·06	34·31 32·76 31·19 29·61 28·02 26·39 24·77 23·12 21·45 19·77 18·07	25·13 22·73 20·31 17·86 15·38 12·89 10·36 7·82 5·23 2·63	- 1·05 2·11 3·18 4·26 5·35 6·45 7·56 8·69 9·82 10·98	- 0.66 1.32 1.99 2.67 3.36 4.05 4.75 5.46 6.17 6.89	893·5 889·0 884·5 880·1 875·6 871·0 866·5 862·0 857·6 853·0 848·6

Man erhält also vermittels der graphischen Tabelle aus den Zahlen für SiO<sub>2</sub> und CaO zwei Angaben über die chemische Zusammensetzung des Skapolithes; der Mittelwert, auf ganze Prozente abgerundet, gibt mit der überhaupt erreichbaren Genauigkeit die Zusammensetzung an.

In der graphischen Darstellung der Fig. 1, in der als Abszissen die Molekularprozente Ma, als Ordinaten die Molekularvolumina aufgetragen sind, bedeuten:

- ältere Bestimmungen;
- Bestimmungen von Adams, F. Becke und Sipöcz;
- O neue Bestimmungen.

Zur Konstruktion der Geraden, welche (angenähert) das Molekularvolum der Mischglieder angeben soll, wurden nur die



neuesten Analysen 7, 8, 9; 16, 17, 18, 20, 23; 32, 34 benutzt. Danach ergibt sich für den reinen Mejonit das Molekularvolum

317·4, für den reinen Marialith das Molekularvolum 331·5, respektive die spezifischen Gewichte 2·815 für Mejonit und 2·560 für Marialith.

# Krystallographische Messungen. Mejonit Vesuv.

Von dem Materiale, das auch zur Analyse verwendet wurde, wurde ein vollkommen klarer Krystall an dem Theodolithgoniometer (System Czapski) gemessen.

Die Reflexe waren fast durchwegs ausgezeichnet und gestatteten immer die Verwendung des Schrauf'schen Kreuzes.

Fläche	φ	ρ	
010 110 210 100 010 100	$0^{\circ}$ $45$ $63  26^{1/2}$ $90  1^{1/2}$ $180  ^{1/2}$ $270  ^{1/2}$	90° 89 58' 89 58 89 56 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> 90 1 89 58 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	Reflex sehr gut
111 111 111 111	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	31° 48 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ' 31° 52 31° 52	Reflex matt  sehr gut  » » »

Zur Berechnung des Achsenverhältnisses wurden den beiden letzteren  $\rho$  Werten, die viel besseren Reflexen entsprachen, die doppelte Sicherheit gegenüber dem Werte von 111 zugesprochen. Es ist also  $\rho = 31^{\circ}51'$  und a:c=1:0:4394.

# Skapolith Grass Lake.

Ein Teil des zur Analyse verwendeten großen Krystalles sowie einige mitvorkommende kleinere Krystalle dienten zur Messung. Die Kanten sind gerundet, die Flächen sehen alle mehr minder geflossen aus; die Reflexe waren matt, so daß für sie fast immer nur das Punktsignal verwendet werden konnte.

## A. Himmelbauer,

Fläche	φ	ρ							
1.									
010	0°	90°	Spaltfläche, Reflex gut						
100	90 1/21	90	» » »						
110	134 49	90	» matt <sup>1</sup>						
010	$179  55^{1}/_{2}$	90	* *						
100	$269  521/_{2}$	90	» ziemlich gut						
111	135° 71/2'	32° 1'	Reflex gut						
111	$224  561/_{2}$	$31  54^{1/2}$	» undeutlich						
131	161 491/2	54 29	» »						
131	$198  191_2$	. 54 16	> ziemlich gut						
		2.							
010	0°	90°	Reflex gut						
110	44 39'	90	» ziemlich gut						
111	44° 211/2'	31° 49'	Reflex gut (Schrauf'sches Kreuz						
		3.							
010	0°	90°	Reflex gut						
120	26 331/2	90	» ziemlich gut						
110	44 321/2	90	» gut						
010	$179  531/_{2}$	90	Spaltfläche, Reflex schlecht						
100	269 421/2	90	» » »						
111	44° 571/2'	31° 55'	Reflex gut						
		4.							
010	0°	90°	Spaltfläche, Reflex gut						
100	89 54'	90	» »						
010	179 54	90	Reflex sehr schlecht						
100	269 56	90° 22'	» ziemlich gut						
111	225° 2'	32° 0'	Reflex ziemlich gut						
311	251 51	53 44	» schlecht						
131	197 571/2	$54  32^{1/2}$	» ziemlich gut						

 $<sup>^{1}</sup>$  Infolge der schlechten Beschaffenheit dieser Reflexe mußte hier (und bei den folgenden Messungen in der Prismenzone) auf eine genauere Einstellung des Winkels  $\rho$  verzichtet werden.

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Güte der einzelnen Reflexe ergibt sich

für (111) 
$$\rho = 31^{\circ} 56'$$
  
für (131)  $\rho = 54^{\circ} 16^{1/2}$ 

(Der zugehörige Wert für \varphi beträgt theoretisch 18° 26'.)

Aus dem Werte für (111)  $\rho = 31^{\circ} 56'$  ergibt sich das Achsenverhältnis 1:0:4407 und für die Fläche (131)  $\rho = 54^{\circ} 20^{1}/_{2}'$ .

# Skapolith Arendal.

M. Schuster<sup>1</sup> erhielt für den Skapolith von Arendal einen auffallend niedrigen Wert des Winkels 111:111.

Ich habe an den zwei vorhandenen Krystallen (1) und (2), die Schuster für seine Messungen benutzt hatte, die Messung mittels des Theodolitgoniometers wiederholt; die Krystalle sind höchst wahrscheinlich von derselben Stufe herrührend, von der Sipöcz sein Analysenmaterial nahm; aus dem übriggebliebenen Teile des letzteren gelang es mir noch, einen brauchbaren Krystall ausfindig zu machen (3). Die Krystalle sind ungefähr 1 mm dick, 3 bis 5 mm lang.

(Alle Messungen mit Schrauf'schem Signal.)

Fläche	ΰ	ρ							
1									
010	0.0	90°	Reflex gut						
110	45 301/2'	90	» sehr gut						
110	224 48	90	» <b>»</b>						
111	45° 15'	31° 49'	Reflex gut						
111	224 571/2	$31  581/_{2}$	> sehr gut						

<sup>1</sup> Angabe bei Tschermak, Die Skapolithreihe, 1. c.

Fläche	φ	Р	
		2	
110 110 110 110 111	45° 135 0' 224 58 314 57  0 141/2'	90° 90 90 90 90	Reflex sehr gut  * * *  * schlecht  * ziemlich gut  Reflex gut
		3	
110 010 <u>111</u>	45° 179 53' 224° 491/2'	90° 90 32° 9'	Reflex gut
111 Viz.	135 31	35 21	» gut

Bei Krystall (3) tritt an Stelle der Fläche 111 eine Vizinalfläche mit einem deutlichen Reflex; beim Abblenden desselben bemerkt man aber, daß an dem Orte der eigentlichen 111-Fläche ein sehr matter Reflex ist, dessen pungefähr 32° 5′ beträgt. Bei 111 wiederholt sich die Sache, nur ist hier der Reflex der eigentlichen Fläche sehr stark, der der vizinalen sehr matt, so daß er gar nicht genau eingestellt werden kann. Es scheint demnach, daß hier so wie bei einzelnen anderen Gliedern der Skapolithreihe Neigung zur Bildung von Vizinalflächen besteht.

Für den Mittelwert des Winkels  $\rho$  für (111) erhält man  $\rho = 31^{\circ} 57'$  und daraus das Achsenverhältnis 1:1:4410.

#### Marialith Pianura.

Unter den zahlreichen Marialithkryställchen, die geprüft wurden, waren nur zwei (1) und (2) für eine krystallographische Bestimmung der Pyramidenflächen geeignet; alle übrigen waren an ihren Enden ganz unregelmäßig begrenzt; an einem Krystall

wurde das Auftreten der Endfläche konstatiert. Die Kleinheit der Krystalle und die schlechten Reflexe machten jedoch eine Messung mit dem Theodolitgoniometer, wenigstens in der Czapski'schen Konstruktion, unmöglich; nach einigen vergeblichen Versuchen kehrte ich daher wieder zum einkreisigen Goniometer (Fueß II) zurück.

Die Resultate der Messung sind:

```
110 : 100 = 44 \ 19^{1/2}
100 : 1\overline{1}0 = 47 \ 17^{1/2}
1\bar{1}0 : \bar{1}00 = 134 \ 16
110 : 111_{\rm I} = 57 \ 18^{1/2}
110 : 111_{\text{II}} = 58 \ 18^{1/2}
100 : 111_{\text{II}} = 67 \ 11^{1/2}
                                        111_{\bar{1}} : \bar{1}11 = 43 \ 10^{1/2}
111_{\text{H}}: \bar{1}11 = 44 \ 23^{1/2}
\bar{1}11 : \bar{1}00 = 67 \ 37
                                        010_{\text{II}} : \overline{1}11 = 68 \ 12^{1/2}
010_1 : \overline{11}1 = 67 \quad 54^{1/2}
\overline{1}11 : \overline{1}\overline{1}1 = 44 18
\bar{1}\bar{1}1 : 0\bar{1}0 = 67 \ 55 \ ^2
```

Von den Reflexen der Prismenzone sind die von 010<sub>I</sub>, 110,  $\overline{1}10_{I}$  und  $\overline{1}10_{II}$  halbwegs gut, alle übrigen sehr lichtschwach und undeutlich, wie es ja bei der Kleinheit des Krystalles und der schlechten Beschaffenheit der Flächen (grobe Riefung nach der Prismenzone) zu erwarten war. Von den Pyramidenflächen sind  $\overline{1}10$  und  $111_{II}$  etwas deutlicher,  $111_{I}$  undeutlich,  $\overline{1}\overline{1}1$  sehr schlecht.

<sup>1 111&</sup>lt;sub>I</sub> etwas oberhalb der Zone 010<sub>II</sub>: 111<sub>II</sub>.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Die Fläche 010 ist durch ein ganzes Band von Reflexen (nach der Prismenzone) ersetzt. Es wurde der Schnittpunkt dieses Reflexzuges mit der eingestellten Zone 010<sub>1</sub>: 111 als Ort der Fläche 010 genommen.

136

#### A. Himmelbauer,

Für die Flächen 111<sub>I</sub>, 111<sub>II</sub>, 111 und 111 wurden aus den Messungen die Winkel zur Endfläche (Winkel ρ) berechnet; die Rechnung ergab:

$$\rho(111_{I}) = 32° 41' \quad ^{1}$$

$$\rho(111_{II}) = 31 \quad 40$$

$$\rho(\overline{1}11) = 31 \quad 44^{1/2}$$

$$\rho(\overline{1}\overline{1}1) = 31 \quad 49$$

Von den Flächen der Prismenzone geben 010,  $110_{\rm II}$  und  $100_{\rm III}$  gute Reflexe.  $111_{\rm I}$  ist etwas deutlicher als  $111_{\rm II}$ .

Eine analoge Berechnung wie oben gibt:

$$\rho (111_{\text{I}}) = 32^{\circ} 22'$$
 $\rho (111_{\text{II}}) = 32 15$ 

Die Schwankungen in dem Werte des ρ sind also sehr beträchtliche. Nimmt man an, daß die einzelnen 111-Flächen, wenn sie in der Mehrzahl und in verschiedenen Positionen auftreten, vizinale zur wirklichen 111-Fläche sind und um letztere annähernd gleichmäßig verteilt sind, so wird man bei Krystall (1), wo zwei vizinale Flächen nebeneinander auftreten, das arithmetische Mittel der beiden ρ für die wirkliche (1) in

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Berechnet aus der Höhe des sphärischen Dreieckes 010<sub>I</sub> 110 111<sub>I</sub>.

Anspruch nehmen dürfen; es wäre also für (1)  $\rho$  (111) =  $32^{\circ} 10^{1/2}$ , für (2), wo nur einzelne Flächen auftreten, ist  $\rho = 32^{\circ} 18^{1/2}$ , also als Mittel  $32^{\circ} 14^{1/2}$ .

Für diesen Wert berechnet sich das Achsenverhältnis 1:0.4460.

Die obige Annahme vermeidet auch den sich sonst aufdrängenden Schluß, daß die Winkelwerte der Zwischenglieder teilweise außerhalb der der Endglieder liegen.

Möglich, daß die wenigen isomorphen Mischungen, bei denen bisher ein solches Verhalten festgestellt wurde, sich analog erklären lassen.

Von älteren krystallographischen Angaben seien folgende hier erwähnt:

```
2, Scacchi.....
                                          a:c=1:0.4393
          3, Kokscharow ...
          4, Rammelsberg..
                                  43 48;
                                         a:c=1:0.4390
5. Mejonit Laach, v. Rath .....
                                 44 2; a:c=1:0.4420
6. Paralogit, Kokscharow .....
                                  43 46 (?); a:c=1:0.4386
7. Skapolith Arendal, Schuster ...
                                  43 45;
                                          a:c=1:0.4384
                                  8. Mizzonit Vesuv, Scacchi .....
9.
              Kokscharow
              P. Franco....010:111 = 67 57; a:c=1:0.4430
10.
11. Dipyr Canaan, Conn. Arzruni .111: \overline{11}1 = 63 49; a:c=1:0.4403
            Descloizeaux.111:1\overline{1}1 = 43 \ 30 \ (?); \ a:c = 1:0.4351
12. Dipyr
```

1 bis 4 gehören Skapolithen an, die nach den vorhandenen Analysen 4 bis  $14^{\,0}/_{0}$  Ma enthalten; als Mittelwert wurde  $9^{\,0}/_{0}$  Ma genommen.

Von 5, Mejonit von Laach, liegt eine Analyse v. Rath's, allerdings an einem anderen Materiale, vor, der zufolge dieser Skapolith 23% Ma enthält.

7 entspricht einem Skapolith von 54%/0 Ma.

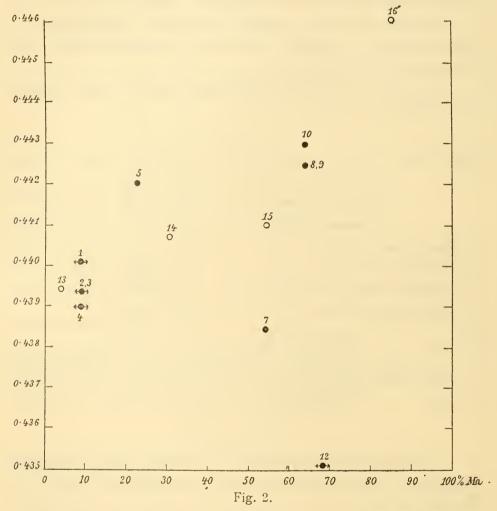
8 bis 10 entsprechen nach der Analyse v. Rath's am Mizzonit  $64^{\circ}/_{\circ}$  Ma.

12, Dipyr, schwankt zwischen 65 und 72% Ma.

Dazu kommen noch meine Bestimmungen:

13. Mejonit	Vesuv	a:c=1:0.4394	40/ <sub>0</sub> Ma
14. Skapolith	Grass Lake	1:0.4407	31
15. »	Arendal	1:0.4410	54
16. Marialith	Pianura	1:0.4460	85

Von diesen ist der Marialith sowohl bezüglich seiner Zusammensetzung als auch seines Achsenverhältnisses als unsicher zu betrachten.



In Fig. 2 sind für die Skapolithe 1 bis 5, 7 bis 10 und 12 bis 16 als Ordinaten die Molekularprozente Ma, als Abszissen die Werte für den Parameter der c-Achse aufgetragen. Stark abweichende Werte liefern insbesondere 5, 12; etwas größer ist auch die Abweichung bei 16, doch lege ich, wie oben bemerkt, dieser Bestimmung nicht dieselbe Bedeutung bei wie den übrigen von mir ausgeführten.

Eine bessere Übersicht über die Verhältnisse, insbesondere durch die Befreiung von der Willkürlichkeit, die in der Wahl des Parameters a=1 liegt, geben die topischen Parameter, die von F. Becke<sup>1</sup> und E. Muthmann<sup>2</sup> in die Wissenschaft eingeführt wurden. Sie stellen die auf das Molekularvolum bezogenen Parameter vor.

Bedeuten  $\Gamma$  das Molekularvolum (Äquivalentvolum Muthmann),  $\chi$  und  $\omega$  die den Parametern a und c entsprechenden topischen Parameter (Seite des basalen Quadrates und Höhe des Elementarparallelepipedes), so ist

$$\chi^{2} \omega = \Gamma,$$

$$\frac{\omega}{\chi} = c,$$

$$\chi = \sqrt[3]{\frac{\Gamma}{c}},$$

$$\omega = c\sqrt[3]{\frac{\Gamma}{c}} = \sqrt[3]{\Gamma c^{2}}.$$

daher

Es berechnen sich also die topischen Parameter für

Nr.	º/ <sub>0</sub> Ma	χ	ω
13	4	8.978	3.945
1	9	8.980	3.952
2, 3	9	8.985	3.947
4	9	8.988	3.945
5	23	8.985	3.971
14	31	9.005	3.968
15	54	9.033	3.984
7	54	9.050	3.968
8, 9	64	9.036	3.998
10	64	9.032	4.010
16	85	9.039	4.031

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Anzeiger der k. Akademie der Wissensch. Wien, 1893, XXX, p. 204.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Zeitschr. f. Krystallogr., 1894, XXII, p. 497.

140

#### A. Himmelbauer,

Nr. 6 und 12 erschienen mir zu unsicher, Nr. 11 hatte keine Analyse; diese Werte wurden daher nicht berücksichtigt.

Die graphische Darstellung Fig. 3 ( $\chi$  oben,  $\omega$  unten) zeigt wieder, daß der Wert M. Schuster's stark herausfällt; nicht gut ist auch der Wert für den Marialith. Als erste Annäherung für die topischen Parameter der Mischglieder wurden wieder zwei Gerade konstruiert (durch den Punkt 1 und den Schwerpunkt von 8, 9, 10, da mir diese Werte als die sichersten erscheinen). Daraus ergibt sich

für Mejonit .......  $\chi = 8.974$   $\omega = 3.941$ » Marialith .......  $\chi = 9.067$   $\omega = 4.040$ 

und das Achsenverhältnis

für Mejonit ...... a:c = 1:0.4392» Marialith ...... a:c = 1:0.4456

Als interessante Erscheinung ergibt sich eine annähernd gleichmäßige Vergrößerung sowohl von  $\chi$  als auch von  $\omega$  mit steigendem Marialithgehalte.

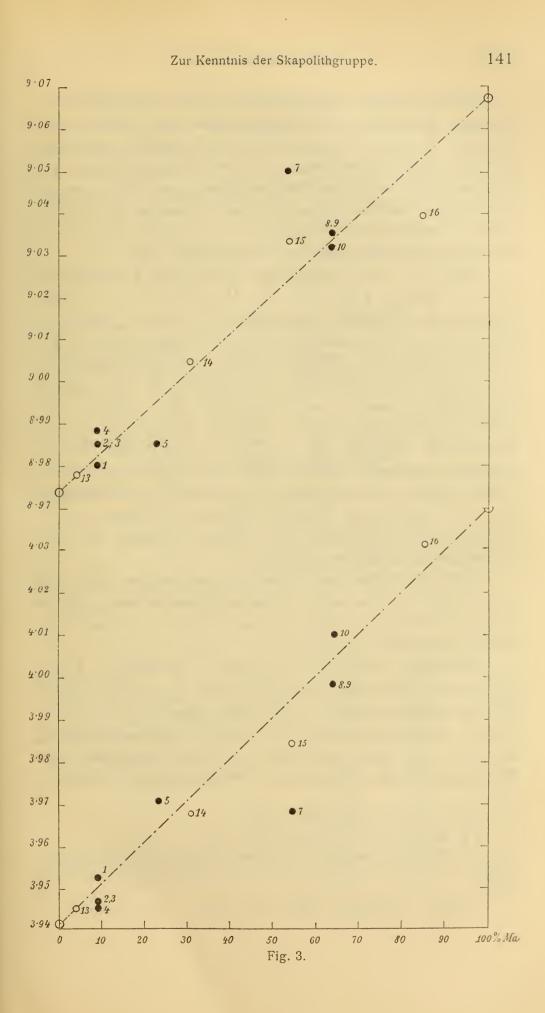
# Brechungsquotienten.

Daß auch die optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen ein additives Verhalten zeigen, wurde zuerst von M. Schuster<sup>1</sup> an den Auslöschungsschiefen der Plagioklase gezeigt. Speziell das Verhalten der Brechungsquotienten war Gegenstand eingehender Untersuchungen Dufet's, Mallard's und Wyrouboff's.

H. Dufet¹ zeigte, daß der Brechungsquotient N eines Mischkrystalles sich aus den Brechungsquotienten n und n' der Endglieder und aus der Anzahl der Molekel einer jeden Komponente K und K' (wobei K+K'=1) berechnen lasse. N=Kn+K'n'.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Tschermak's Min. und petrogr. Mitt., 1880, III, p. 117; 1882, V. p. 189.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Compt. rend., 1878, LXXXVI, p. 880; Bull. soc. min. d. Fr., 1880, III, p. 180; Compt. rend., 1884, IC, p. 990.



Diese aus der Gladston'schen Formel abgeleitete Beziehung, die jeden Brechungsquotienten als geradlinige Funktion der Brechungsquotienten der Endglieder erscheinen läßt, hat zur Voraussetzung, daß die Molekularvolumina der letzteren gleich seien, eine Voraussetzung, die nicht immer mit der nötigen Annäherung zutrifft; doch stimmen die meisten Untersuchungen von Dufet, Lavenir, Fock, Wyrouboff an künstlichen Krystallen mit der Formel ziemlich gut.

Bezüglich der Vorstellungen E. Mallard's, wenigstens in ihrer späteren Form,¹ die den Mischkrystall aus dünnen Lamellen der Endglieder aufgebaut denkt, zeigte F. Pockels,² daß sie eine strenge Behandlung des Problems, aus dem optischen Verhalten der Endglieder das des Mischungsgliedes vorauszurechnen, überhaupt nicht zulassen, da man mit den Fresnel'schen Gesetzen in Widerspruch gerät. Macht man jedoch einige vereinfachende Annahmen, dann nähert sich die Mallard'sche Ableitung der von Dufet so sehr, daß die vorhandenen Messungen nicht erlauben, sich zugunsten einer der beiden Theorien zu entscheiden. Die Mallard'sche Vorstellung von der Verwachsung parallel orientierter Lamellen der unveränderten Endglieder wird übrigens speziell von den Chemikern als unhaltbar hingestellt.³

G. Wulff<sup>4</sup> folgert aus seinen Untersuchungen, daß »man optisch einen Mischkrystall in keiner Weise als eine einfache Aneinanderstellung der Teilchen der ihn bildenden Mischungskomponenten auffassen kann«.

Jedenfalls können wir, auch wenn wir Wulff's Untersuchungen vollkommen berücksichtigen, die Formel Dufet's als eine Annäherungsformel betrachten, zumal wenn die Unterschiede im Molekularvolum der beiden Komponenten gering sind, es also wenig ausmacht, ob Molekularprozente oder Volumprozente als Abszissen der Darstellung gewählt werden.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ann. des min. (7), XIX, 1881, p. 257.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> N. Jahrb. f. Min. etc., VIII. Beil. Bd., p. 117.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> F. W. Küster, Zeitschr. f. phys. Chemie, XVI, p. 525; G. Bodländer, N. Jahrb. f. Min. etc., XII. Beil. Bd., p. 52; W. Nernst, Physikal. Chemie, V. Aufl., p. 127.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Zeitschr. f. Krystallogr., 1907, XLII, p. 558.

Was speziell die Skapolithgruppe betrifft, so bemerkt A. Wülfing in der Mikroskopischen Physiographie der gesteinsbildenden Mineralien, I/2, über diese Minerale: »...Leider fehlt es an dem strengen Nachweis ihres (optischen) Zusammenhanges mit der chemischen Konstitution, da an einer und derselben Lokalität nachweislich verschiedene Mischungsverhältnisse von Ma und Me vorkommen; immerhin ist die ausgesprochene Gesetzmäßigkeit wohl erkennbar.« Er gibt als Beweis dafür folgende Bestimmungen an:

		ω	ε	$\omega_{\mathrm{Na}}$ — $\epsilon_{\mathrm{Na}}$	
a)	Dipyr Pouzac,	Na 1·5545	1.5417	0.0128	G. Lattermann
b)	Mizzonit Vesuv {	Li 1 · 5549 Na 1 · 5580 Tl 1 · 5611	1·5404 1·5434 1·5463	(0·0145) 0·0146 (0·0148)	E. A. Wülfing
		Na 1·563	1.545	0.018	P. Franco
d)	» »	Na $\begin{cases} 1.5657 \\ 1.5649 \end{cases}$	1·5459 1·5454	0·0189 19 0·0195 22	o Kohlrausch
e)	Skapolith Arendal,	Na 1:5697	1.5485	0.0212	Zimanyi
f)	Wernerit > {	Eosin 1 · 5863 Na 1 · 5894	1·5622 1·5548	(0·0241) 0·0346	E. A. Wülfing
g)	Mejonit Vesuv,	Na 1:597 bis 1:594	1:561 bis 1:558	0.036	Des Cloizeau

Eine weitere Serie älterer Angaben entnehme ich aus A. Lacroix, Contributions à l'étude des gneis à pyroxène et des roches à wernérite, Paris 1889 (Extr. de Bull. de la Soc. Fr. de Min.). Alle Werte gelten für Na-Licht.

		ω	8	ωε
h)	Skapolith Hallesta (Schweden)	1.584 1	1.557	0.037
i)	» Christiansand	1.592	1.555	0.037
k)	Mejonit Somma	1.594	1.558	0.036
1)	Nuttalit Bolton, Mass	1.588	1.552	0.036
111)	Skapolith Malsjö, Schweden	1.588	1.553	0.035
11)	Nuttalit Bolton	1.583	1.552	0.031
0)	Glaukolith Baikal	1.581	1.551	0.030
p)	Skapolith Laurinkari, Schweden	1.583	1.553	0.030
q)	» Arendal	1.583	1.554	0.029
1)	» Ersby	1.570	1.547	0.023
s)	Arendal (Des Cloizeau)	1.566	1.545	0.021
t)	» Pargas, Finnland	1.577 1	1.550	0.017
u)	Dipyr Pyreneen (D. Cl.)	1.558	1:543	0.015
v)	Pierrepont	1.562	1.546	0.016

<sup>1</sup> Druckfehler?

#### A. Himmelbauer,

In der Tabelle Fig. 5, p. 154 wurden außer den eigenen Messungen von den obigen Angaben eingetragen:

Mejonit	$4-140/_{0}$	Mittel $90/_0$ Ma	c), d), g)[k)]
Skapolith Ersby	19	19	r)
Nuttalit Bolton	32 - 39	35	l), n)
Skapolith Arendal	44-54	49	e), f), q), s)
» Malsjö	52	52	111)
» Pierrepont	58	58	1')
Mizzonit	64	64	b)
Dipyr Pyreneen	63-72	67	a), u)

Für meine eigenen Messungen wählte ich solche analysierte Skapolithe, die vollkommen durchsichtig waren und in ihrer chemischen Zusammensetzung möglichst gleichmäßig über den ganzen Mischungsbereich Me bis Ma verteilt waren. Es waren dies

1.	Mejonit vo	m '	Vesuv	$40/_{0}$ Ma
2.	Skapolith	von	Grass Lake	31
3.	»	>	Bolton	32
4.	>>	>>	Arendal	54
5.	>>	>>	Gouverneur	55
6.	Couzerani	t vo	on Ariége	72
7.	Marialith v	ron	Pianura	85

Zur Bestimmung der Brechungsquotienten wurden aus den Skapolithen Prismen geschliffen, deren brechende Kante parallel der Hauptachse sein sollte; die Ausführung dieser Aufgabe geschah durch die Firma Voigt & Hochgesang (Göttingen) in musterhafter Weise, besonders wenn man die Kleinheit mancher Krystalle (Marialith, Skapolith von Arendal) berücksichtigt. Behufs Kontrolle der Messung wurden die übrigen natürlichen Flächen möglichst erhalten, ferner wurden noch künstliche Flächen durch Spalten hergestellt. Vom Mejonit wurden zwei Prismen hergestellt; beide zeigten Störungen im Innern, die an einem Prisma b näher verfolgt werden konnten. Von dem Skapolith von Gouverneur wurden ebenfalls zwei Prismen hergestellt, da das eine, 5a, eine nicht vollkommen planparallele Fläche hatte; doch konnte ich den Fehler fast ganz beseitigen, indem ich die ganze Fläche mit Ausnahme eines schmalen Streifens unmittelbar an der Kante des Prismas

durch Tusche schwärzte. Immerhin ist der Wert für 5b als sicherer zu betrachten als der für 5a.

Die Korrekturmessungen wegen der Abweichung der Prismen von ihrer richtigen Lage und die Berechnungen des Fehlers folgen am Schlusse dieses Abschnittes. Vorausgreifend sei hier nur angeführt, daß dieser Fehler 0.00005 nicht übersteigt, also vernachlässigt werden kann.

Es war von Interesse, das Verhalten der Brechungsquotienten bei verschiedenem Lichte zu studieren. Zu diesem Zwecke wurde ein Wülfing'scher Spektralapparat (Fueß) benutzt. Die Beschreibung dieses Apparates findet sich in Leiß, Optische Instrumente der Firma F. Fueß. Zur Auswertung der Trommel wurden Spektrallinien des Sonnenspektrums und einige deutliche Linien von Na, K, Li, Ca, Sr eingestellt. Die Trommelstellungen betrugen:

```
12.65 für Linie B des Sonnenspektrums mit \lambda = 686.7 μμ
                                                \lambda = 656.3
12:36
                 C
11.60
                 D
                                                \lambda = 589
10.41
                 E
                                                \lambda = 527
                 b_1
10.17
                                                \lambda = 518
10.13
                                                \lambda = 517
                 b_{\scriptscriptstyle A}
9.13
                                                \lambda = 486 \cdot 1
                 F
6.07
                 G
                                                \lambda = 430.8
13.15 » die rote Linie im K-Spektrum
                                            \lambda = 766.9
12·52 » » » (α) » Li- »
                                            \lambda = 670.8
11.60
          » gelbe »
                        » Na-
                                            \lambda = 589
11.03 » » grüne » » Ca- »
                                            » \lambda = 558.8
            » blaue » (δ) » Sr-
                                            \lambda = 460.7
7.97
```

Mit diesen Werten wurde eine Kurve konstruiert, indem als Abszissen die Wellenlängen der betreffenden Spektrallinien, als Ordinaten die zugehörigen Trommelstellungen aufgetragen wurden.

Für meine Untersuchungen benutzte ich Licht mit den Wellenlängen 700, 650, 600, 550, 500, 450, entsprechend den Trommelstellungen 12·73, 12·295, 11·73, 10·825, 9·575, 7·28.

146

#### A. Himmelbauer,

Über 700  $\mu\mu$  hinaus wird das Licht sehr schwach, so daß es für meine Untersuchung unbrauchbar ist; dasselbe gilt für den violetten Teil des Spektrums ungefähr von  $\lambda=420~\mu\mu$  an.

- $\lambda = 700$  μμ entspricht einem dunklen Rot,
- λ = 650 μμ » Rot mit deutlich gelbem Stich,
- $\lambda = 600 \,\mu\mu$  » Orangegelb (fast identisch mit dem Gelb des Natriums),
- $\lambda = 560$  μμ » Grün,
- λ = 500 μμ » Blaugrün,
- $\lambda = 450 \mu\mu$  » Blauviolett.

Die Messung wurde an einem Fueß'schen Goniometer Nr. II, das Ablesung von  $^1/_4{}'$  gestattet, ausgeführt; vergrößerndes Beobachtungsfernrohr ( $\beta$ ). Als Lichtquelle diente eine elektrische Bogenlampe. Für jede Farbe wurden je 10 Ablesungen auf der einen und auf der zweiten Seite des Prismas gemacht; man erhält so in viel genauerer Weise den doppelten Winkel der Minimalablenkung, als wenn man ein- für allemal die Normalstellung der Prismenhalbierungsebene und damit den einfachen Winkel der Minimalablenkung bestimmt. Die Temperatur war infolge der Verwendung der Bogenlampe nicht ganz konstant zu erhalten; sie schwankte zwischen  $22^1/_2$  und  $24^1/_2$  ° C.

Die Resultate der Messungen sind:

# 1a. Mejonit Vesuv.

Winkel des Prismas  $A = 59^{\circ} 57' 44'' (+3/4', -1/4').1$ 

## Winkel der Minimalablenkung für den

		-					_	- COCOCOCC	F. F.				
		, (	orde	ntlic	che	n Stra	ahl	auí	dero	rden	tlic	hen	Strahl
λ = 700 μμ	(rot)	44°	27'	16"	(-	+5/4',	<del>-3/4'</del> )	41	39	20'	′ ( <del>-</del>	$-4/_{4}',$	-3/4')
650	(rotgelb)	44	37	6	(	5/4	$^{3}/_{4}$ )	41	47	30	(	$5/_{4}$	$5/_{4}$ )
600	(gelb)	44	48	59	(	$^{4}/_{4}$	$^{2}/_{4}$ )	41	57	48	(	$^{2}/_{4}$	$^{1}/_{4}$ )
550	(grün)	45	6	17	(	$3/_{4}$	$^{2}/_{4}$ )	42	13	4	(	$^{2}/_{4}$	$\frac{1}{4}$ )
500	(blaugrün).	45	26	6	(	$3/_{4}$	1/4)	42	30	13	(	4/4	2/4)
450	(blauviolett)	45	52	55	(	3/4	$4/_{4}$ )	42	53	25	(	$3/_{4}$	$5/_{4}$ )

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> In der Klammer ist die stärkste Abweichung von dem Mittelwert angegeben (10 Ablesungen).

Eine Fläche des Prismas gab einen etwas undeutlicheren Reflex. Die durch Brechung erhaltenen Signale zeigten deutlich eine Störung im Innern des Krystalles an, indem statt eines Bildes immer deren vier bis fünf, allerdings mit ungleicher Helligkeit, auftraten. Die, welche dem außerordentlichen Strahl entsprachen, waren dicht nebeneinander angeordnet, die des ordentlichen Strahles etwas weiter voneinander entfernt. Durch Abblendung bis auf eine Partie des Kopfes (Schwärzung der übrigen Stellen mit Tusche) konnte ich jedoch ziemlich gute Signale erhalten.

# 1b. Mejonit Vesuv.

$$A = 29^{\circ} 51'4'' (+1/4', -1/4').$$

## 1. Kern des Krystalles.

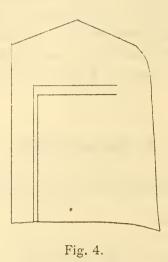
```
\lambda = 700 \, \mu\mu \, (\text{rot}) \dots 18^{\circ} \, 21' \, 36'' \, (+4/_{4}', -2/_{4}')  17° 18′ 10″ (+2/<sub>4</sub>', -2/<sub>4</sub>')
650 (rotgelb) ... 18 24 46 ( ^{5}/_{4} 2/<sub>4</sub>) 17 20 45 ( ^{2}/_{4} 2/<sub>4</sub>)
600 (gelb) ... 18 29 19 ( ^{3}/_{4} 2/<sub>4</sub>) 17 24 49 ( ^{3}/_{4} 2/<sub>4</sub>)
550 (grün) ... 18 35 24 ( ^{2}/_{4} 2/<sub>4</sub>) 17 30 10 ( ^{2}/_{4} 2/<sub>4</sub>)
550 (blaugrün) . 18 42 29 ( ^{4}/_{4} 6/<sub>4</sub>) 17 36 34 ( ^{2}/_{4} 4/<sub>4</sub>)
450 (blauviolett) 18 50 38 ( ^{5}/_{4} 3/<sub>4</sub>) 17 44 17 ( ^{3}/_{4} 3/<sub>4</sub>)
```

#### 2. Hülle des Krystalles.

```
(rotgelb)... 18 14 39 ( \frac{2}{4} \frac{4}{4}) 17 16 32 ( \frac{2}{4} \frac{1}{4})
    650
          (gelb) . . . . 18 18 38 (\frac{3}{4}
    600
                                       \frac{2}{4}) 17 20 35 ( \frac{2}{4}
                                                               2/1)
          (grün)..... 18 24 2 ( 5/4 2/4) 17 25 42 ( 3/4
    550
                                                               3/4)
          (blaugrün). 18 30 44 ( \frac{6}{4} \frac{3}{4})
    500
                                              17 31 55 ( 2/4
                                                               2/4)
          (blauviolett) 18 39 40 (\frac{3}{4} \frac{2}{4})
                                              17 39 38 ( 3/4
    450
                                                                2/4)
```

Die Flächen des Prismas waren vollkommen eben und glatt. Die Reflexe bei der Brechung waren zunächst wieder mehrfach vorhanden; bei Vorschaltung der Vorschlagslupe bei einer Stellung des Beobachtungsfernrohres, wo die Reflexe im Gesichtsfeld erschienen, zeigte sich der hell aufleuchtende Krystall aus einer zentralen Partie und aus mehreren Hüllen,

die sich parallel um diesen Kern anordneten, aufgebaut; diese Hüllen waren am Kopfe viel breiter als an der Seite der Prismenkante; jede Hülle hob sich durch eine scharfe Kontur von den benachbarten ab. Fig. 4.



Durch Abblendung gelang es nun, den Kern und die äußerste Hülle, die relativ am breitesten war, gesondert zu beobachten; ich erhielt dann ganz einfache Reflexe ohne jede Störung. Die Abblendung geschah durch Einschiebung eines entsprechend ausgeschnittenen Kartons zwischen Kollimatorfernrohr und Krystall.

# 2. Skapolith Grass Lake.

$$A = 59^{\circ} 16' 6'' (+3/4', -2/4').$$

Die Einstellung ist hier etwas weniger gut durchführbar.

# 3. Skapolith Bolton.

$$A = 29^{\circ} 43' 58'' (+2/4', -1/4').$$

```
\lambda = 700 \,\mu\mu \,(\text{rot}) \,\ldots \,18^{\circ} \,8' \,9'' \,(+3/4', -2/4')
                                                             17^{\circ} 12' 26'' (+2/4', -2/4')
              (rotgelb)... 18 10 52 ( \frac{2}{4} \frac{2}{4})
                                                            17 15 6 ( 2/4
     650
              (gelb) ..... 18 16 5 ( \frac{4}{4}
     600
                                                   4/4) 17 20 20 (
                                                                                      3/4)
                                                     1/4) 17 24 58 (
                                                                               3/4
              (gr\ddot{u}n).... 18 22 11 (\frac{1}{4})
     550
                                                                                     1/2)
                                                   \frac{2}{4}) 17 31 28 ( \frac{2}{4}
              (blaugrün) . 18 28 44 ( \frac{2}{4}
     500
              (blauviolett) 18 37 39 (\frac{3}{4} \frac{2}{4}) 17 39 3 (\frac{3}{4}
     450
                                                                                     2/4)
```

Signale sehr deutlich.

# 4. Skapolith Arendal.

$$A = 30^{\circ} 11' 11'' (+3/4', -3/4').$$

Signale sehr gut einstellbar.

## 5 a. Skapolith Gouverneur.

$$A = 27^{\circ} 24' 41'' (+3/4', -4/4').$$

Signale gut.

#### 5b. Skapolith Gouverneur.

$$A = 44^{\circ} 11' 30'' (+1/4', -1/4').$$

150

#### A. Himmelbauer,

Der Prismenwinkel ist etwas unsicher, da eine Fläche gekrümmt war und abgeblendet werden mußte.

# 6. Couzeranit Ariége.

$$A = 60^{\circ} 46' 16'' (+4/4', -1/4').$$

$$\lambda = 700 \ \mu\mu \ (\text{rot}) \ \dots \ 42° \ 39' \ 12'' \ (+1/_4', -1/_4') \qquad 41° \ 30' \ 10'' \ (+2/_4', -2/_4')$$
 
$$650 \quad (\text{rotgelb}) \ \dots \ 42 \quad 47 \quad 34 \quad ( \ 2/_4 \quad 2/_4 ) \qquad 41 \quad 38 \quad 4 \quad ( \ 2/_4 \quad 1/_4 )$$
 
$$600 \quad (\text{gelb}) \ \dots \ 42 \quad 59 \quad 24 \quad ( \ 1/_4 \quad 3/_4 ) \qquad 41 \quad 49 \quad 34 \quad ( \ 1/_4 \quad 2/_4 )$$
 
$$550 \quad (\text{grün}) \ \dots \ 43 \quad 15 \quad 24 \quad ( \ 1/_4 \quad 2/_4 ) \qquad 42 \quad 4 \quad 33 \quad ( \ 2/_4 \quad 1/_4 )$$
 
$$500 \quad (\text{blaugrün}) \ \dots \ 43 \quad 33 \quad 40 \quad ( \ 2/_4 \quad 2/_4 ) \qquad 42 \quad 22 \quad 6 \quad ( \ 3/_4 \quad 1/_2 )$$
 
$$450 \quad (\text{blauviolett}) \ 43 \quad 57 \quad 29 \quad ( \ 2/_4 \quad 2/_4 ) \qquad 42 \quad 44 \quad 50 \quad ( \ 5/_4 \quad 2/_4 )$$

Reflex gut einstellbar.

#### 7. Marialith Pianura.

$$A = 18^{\circ} 37' 0'' (+2/4', -2/4').$$

$$\lambda = 700 \, \mu\mu \, (\text{rot}) \, \dots \, 10^{\circ} \, 17' \, 25'' \, (+^{3}/_{4}', -^{2}/_{4}') \qquad 10^{\circ} \, 10' \, 0'' \, (+^{2}/_{4}', -^{1}/_{4}') \\ 650 \quad (\text{rotgelb}) \, \dots \, 10 \quad 18 \quad 36 \quad ( \ \ \, ^{2}/_{4} \quad \ \, ^{1}/_{4} ) \qquad 10 \quad 11 \quad 23 \quad ( \ \ \, ^{2}/_{4} \quad \ \, ^{2}/_{4} ) \\ 600 \quad (\text{gelb}) \, \dots \, \dots \, 10 \quad 21 \quad 5 \quad ( \ \ \, ^{2}/_{4} \quad \ \, ^{1}/_{4} ) \qquad 10 \quad 13 \quad 16 \quad ( \ \ \, ^{1}/_{2} \quad \ \, ^{1}/_{4} ) \\ 550 \quad (\text{grün}) \, \dots \, \dots \, 10 \quad 24 \quad 9 \quad ( \ \ \, ^{2}/_{4} \quad \ \, ^{5}/_{4} ) \qquad 10 \quad 17 \quad 16 \quad ( \ \ \, ^{1}/_{4} \quad \ \, ^{3}/_{4} ) \\ 500 \quad (\text{blaugrün}) \, \dots \, 10 \quad 28 \quad 34 \quad ( \ \ \, ^{2}/_{4} \quad \ \, ^{2}/_{4} ) \qquad 10 \quad 21 \quad 6 \quad ( \ \ \, ^{2}/_{4} \quad \ \, ^{2}/_{4} ) \\ 450 \quad (\text{blauviolett}) \quad 10 \quad 33 \quad 27 \quad ( \ \ \, ^{2}/_{4} \quad \ \, ^{1}/_{4} ) \qquad 10 \quad 25 \quad 47 \quad ( \ \ \, ^{1}/_{4} \quad \ \, ^{2}/_{4} )$$

Die Politur der Prismenflächen war etwas weniger gut, so daß zur Messung des Prismenwinkels ein verkleinerndes Okular verwendet werden mußte.

Daraus berechnet sich für

# 1 a. Mejonit $(4^{\circ}/_{0} \text{ Ma})$ .

		ω	ε	ωε
λ = 700 μμ	(rot)	1.58139	1.55097	0.03042
650	(rotgelb)	1.58314	1.55247	0.03067
600	(gelb)	1.58526	1.55436	0.03090
550	(grün)	1.58833	1.55716	0.03117
500	(blaugrün)	1.59183	1.56029	0.03154
450	(blauviolett)	1.59654	1.56452	0.03202

# 1 b. Mejonit $(4^{0}/_{0} \text{ Ma})$ .

TZ				
Κ	A	T	77	ш
7 7	·	A.		ч

			IXCIII		
			ω	ε	ω—ε
λ =	700 μμ	(rot)	1.58570	1.55394	0.03176
	650	(rotgelb)	1.58734	1.55424	0.03310
	600	(gelb)	1.58968	1.55638	0.03330
	550	(grün)	1.59281	1.55915	0.03366
	500	(blaugrün)	1.59646	1.56246	0.03400
	450	(blauviolett)	1.60065	1.56644	0.03421
			Hülle		
λ ==	700 μμ	(rot)	1.58030	1.55079	0.02951
	650	(rotgelb)	1.58212	1.55209	0.03003
	600	(gelb)	1.58417	1.55419	0.02998
	550	(grün)	1.58695	1.55683	0.03012
	500	(blaugrün)	1.59041	1.56005	0.03036
	450	(blauviolett)	1.59501	1.56433	0.03068
2. S	kapol	lith Grass L	ake $(31^{\circ})/(31^{\circ})$	, Ма).	
λ ==	700 μμ	(rot)	1.57909	1.54789	0 03120
	650	(rotgelb)	1.58075	1.54927	0.03148
	600	(gelb)	1.58284	1.55120	0.03164
	550	(grün)	1.58565	1.55378	0.03187
	500	(blaugrün)	1.58890	1.55681	0.03209
	450	(blauviolett)	1.59354	1.56086	0.03268
3. S	kapo	lith Bolton	$(32^{\circ}/_{\circ} \text{ Ma}).$		
λ ==	700 μμ	(rot)	1.58123	1.55231	0.02892
	650	(rotgelb)	1.58263	1.55369	0.02894
	600	(gelb)	1.58534	1.55641	0.02893
	550	(grün)	1.58850	1.55882	0.02968
	500	(blaugrün)	1.59189	1.56220	0.02969
	450	(blauviolett)	1.59650	1.56614	0.03036
4. S	kapol	lith Arendal	l (54 º/ <sub>0</sub> Ma	u).	
λ =	700 uu	(rot)	1.56299	1.54326	0.01973
		(rotgelb)	1.56417	1.54437	0.01980
	600	(gelb)		1.54642	0.02003
	550	(grün)		1.54908	0.02025
	500	(blaugrün)		1.55219	0.02033
	450	(blauviolett)		1.55714	0.02057

### A. Himmelbauer,

5a. Skapolith Gouverneur (55%, Ma).

	ω	8	ω—ε
λ = 700 μμ	(rot) 1.5558	8 1 · 54033	0.01555
650	(rotgelb) 1.5572	8 1.54166	0.01562
600	(gelb) 1.5594	2 1.54369	0.01573
550	(grün) 1 · 5624-	1.54643	0.01601
500	(blaugrün) 1 56608	3 1.54956	0.01652
450	(blauviolett) 1.56999	2 1.55362	0.01630
5b. Skap	olith Gouverneur	$(55^{\circ}/_{0} \text{ Ma}).$	
λ = 700 μμ	(rot) 1:55704	1 1 5 4 0 7 5	0.01629
650	(rotgelb) 1.55855	1.54206	0.01649
600	(gelb) 1:56062	1.54402	0.01660
550	(grün) 1:56348	1 · 54669	0.01679
500	(blaugrün) 1.56664	1.54982	0.01682
450	(blauviolett) 1.57113	1.55412	0.01701
6. Couze	ranit (72º/ <sub>0</sub> Ma).		
λ = 700 μμ	(rot) 1·55177	1 · 53939	0.01238
650	(rotgelb) 1:55326		0.01245
600	(gelb) 1:55536		0.01248
550	(grün) 1·55819		0.01262
500	(blaugrün) 1.56177		0.01306
450	(blauviolett) 1 · 56561	1 • 55277	0.01284
(7 3 A · 1			
7. Marial:	ith $(85^{\circ}/_{0} \text{ Ma})$ .		
λ = 700 μμ	(rot) 1·54311	1.53665	0.00646
	(rotgelb) 1:54414	1.53785	0.00629.
	(gelb) 1:54630	1.53949	0.00681
550	(grün) 1·54898	1.54298	0.00600
	(blaugrün) 1:55282	1.54632	0.00650
	(blauviolett) 1.55707	1.55039	0.00668

Um ein Urteil zu bekommen, wie weit die Messungsfehler das Resultat beeinflussen, kann man in der Formel

$$\omega = \frac{\sin \frac{A + \Delta_0}{2}}{\sin \frac{A}{2}}$$

das  $\Delta_0$  sukzessive um 1', 2', 3', 4' wachsen lassen und nachsehen, um wieviel  $\omega$  zunimmt.

Ich wähle ähnliche Verhältnisse wie beim Mejonit a,  $A=60^{\circ}$ ,  $\Delta_0=45^{\circ}$ ,

$$\omega + x = \frac{\sin\frac{A + \Delta_0 + \delta}{2}}{\sin\frac{A}{2}}, \quad x = \frac{\sin\frac{A + \Delta_0 + \delta}{2}}{\sin\frac{A}{2}} - \frac{\sin\frac{A + \Delta_0}{2}}{\sin\frac{A}{2}}$$

Es ergibt sich für

$$\delta = -1'$$
 2' 3' 4'  
 $x = 0.00017$  0.00035 0.00053 0.00071

In analoger Weise für  $A=30^{\circ}, \Delta_0=18^{\circ}$  (wie bei Mejonit b) berechnet, ergibt sich für

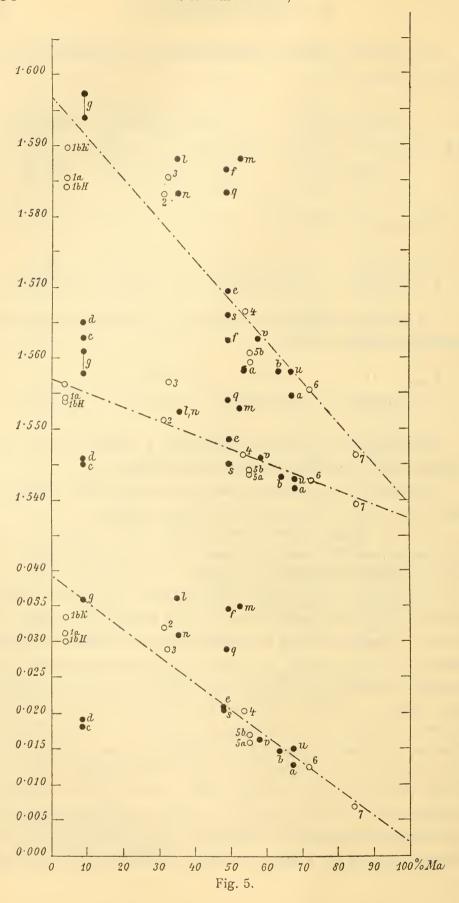
$$\delta = 1'$$
 2' 3' 4'  
 $x = 0.00051$  0.00103 0.00154 0.00205

Günstigere, d. h. kleinere Werte für x erhält man bei den weniger stark doppelbrechenden Skapolithen.

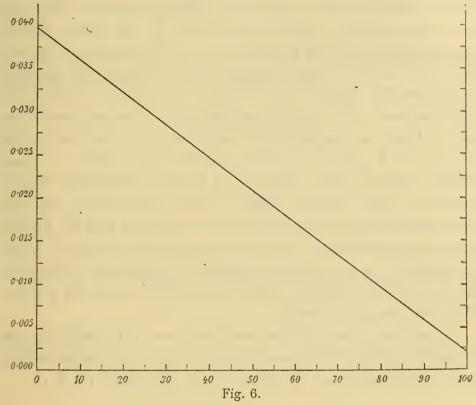
Demnach ist im allgemeinen bereits die vierte Dezimale nicht mehr ganz sicher, die fünfte daher wertlos.

In den graphischen Darstellungen Fig. 5 sind für die Lichtsorte  $\lambda = 600$  als Abszissen die Molekularprozente Ma, als Ordinaten die Brechungsquotienten ω und ε und der Gangunterschied ω-ε eingetragen. Als Annäherung wurden wieder durch die zuverlässigsten Werte (6) und die Schwerpunkte von 2 und 3, respektive 4 und 5 Geraden gelegt; die beiden Geraden stimmen nicht überein, es wird die Winkelsymmetrale genommen, welche die theoretischen Werte für ω, ε und ω-ε für jede Mischung liefert. Speziell die Werte für den Marialith können nicht ebenso zuverlässig erscheinen wie die der übrigen Glieder; die Unsicherheit in der chemischen Zusammensetzung, die schlechtere Beschaffenheit der Prismenflächen und der kleine Prismenwinkel bedingen eine Häufung von Fehlern. Deutlich gibt sich eine Abnahme der Brechungsquotienten und der Doppelbrechung mit steigendem Marialithgehalt zu erkennen, speziell die Tabelle für Gelb, in die auch die Werte aus

A. Himmelbauer,



Wülfing und A. Lacroix eingetragen wurden (• Zeichen für die fremden Bestimmungen), läßt für einige neuere Bestimmungen gute Übereinstimmung mit der Theorie erkennen. Die theoretische Gerade für die Doppelbrechung wurde noch einmal allein gezeichnet, da sie für die Bestimmung der Skapolithe in den Gesteinsdünnschliffen wichtig ist. Fig. 6.



Für die anderen Lichtsorten werden die graphischen Darstellungen nicht gegeben. Bemerkt möge nur werden, daß die konstruierten Geraden fast parallel verlaufen, sich also fast vollkommen normale Interferenzfarben herausstellen. Es ergeben sich für die Endglieder:

	$\lambda = 700$	$\lambda = 650$	λ = 600	$\lambda = 550$	λ = 500	$\lambda = 450$
1	1.5930	1.5940	1.5965	1.5990	1.6025	1.6080
	1.5540	1.5545	1.5570	1.5590	1.5625	1.5675
	e 0.0390	0.0395	0.0395	0.0400	0.0400	0.0405
Ma { ε	1·5360	1.5375	1·5395	1:5425	1:5460	1:5490
	1·5340	1.5355	1·5375	1:5405	1:5435	1:5470
	e 0·0020	0.0020	0·0020	0:0020	0:0025	0:0020

Die Frage, welchen Einfluß ein Fehler in der Orientierung des Prismas auf die Bestimmung der Brechungsquotienten hat, wird in einer Arbeit von M. Born<sup>1</sup> studiert. Er gibt die Lage des Prismas zum Krystall durch zwei Winkel an, indem er sich um den Krystall als Mittelpunkt eine Kugel der stereographischen Projektion beschrieben denkt; die künstlichen Prismenflächen werden äquatorial gestellt; überdies wird noch ein rechtwinkliges Koordinatensystem in die Kugel hineingelegt, derart, daß die Z-Achse mit der Prismenkante parallel geht, die X-Achse den inneren, die Y-Achse den äußeren Prismenwinkel halbiert. Die Z-Achse ist positiv über der Projektionsebene, die X-Achse auf der dem Prisma abgewendeten Seite. Wenn wir diese nach rechts, die Z-Achse nach oben stellen, ist Y nach rückwärts positiv. Nun wählt er zwei Winkel, nämlich den, welchen die krystallographische Hauptachse mit dem Äquator bildet, t, und den Winkel, welchen eine durch die krystallographische Hauptachse und die Zonenachse des künstlichen Prismas gelegte Ebene mit der X-Achse einschließt, p. p wird positiv in dem Sinne gezählt, in welchem die positive X-Achse auf dem kürzesten Wege in die positive Y-Achse übergeführt wird.

Hat man diese Größen bestimmt, so ergibt sich für den speziellen Fall der Minimalablenkung und der Parallelstellung der Prismenkante zur optischen Achse (Fall VI, p. 37, b, c)

$$e^{2} = \frac{1}{S_{e}^{2}} + x \qquad x = \frac{Ff \sin^{2} \rho \cos^{2} \tau}{(f + F \sin^{2} \rho) \cos^{2} \tau - F},$$

wobei

$$f = \frac{\sin^2 \frac{A}{2} \sin \frac{\Delta_e - \Delta_0}{2} \sin \left(A + \frac{\Delta_e + \Delta_0}{2}\right)}{\sin^2 \frac{A + \Delta_e}{2} \sin^2 \frac{A + \Delta_0}{2}}$$

und

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Neues Jahrb. f. Min. etc., V. Beil. Bd., 1887, p. 1. Ein Auszug auch in Liebisch, Physikalische Krystallographie, 1891, p. 387.

Zur Kenntnis der Skapolithgruppe.

$$F = \frac{4\sin\frac{\Delta_e}{2}\sin\left(A + \frac{\Delta_e}{2}\right)}{\sin^2(A + \Delta_e)}$$

$$\frac{1}{S_e^2} = \frac{\sin^2\frac{A}{2}}{\sin^2\frac{A + \Delta_e}{2}} \qquad \frac{1}{S_0^2} = \frac{\sin^2\frac{A}{2}}{\sin^2\frac{A + \Delta_0}{2}}.$$

 $\Delta_{\varepsilon}$  und  $\Delta_{0}$  bedeuten die Minimumablenkungen für den außerordentlichen und ordentlichen Strahl.

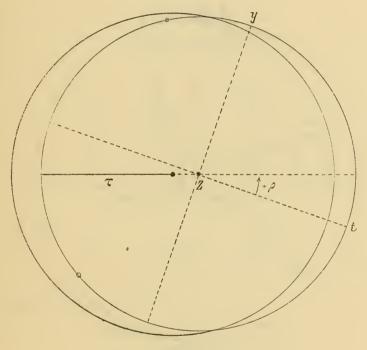


Fig. 7.

Die Bestimmung von ρ und τ ist bei der Verwendung des einkreisigen Goniometers, wie in der Arbeit von Born, eine recht umständliche Sache. Viel einfacher gestaltet sie sich, wenn man das Theodolitgoniometer gebraucht. Ich ging so vor, daß ich die Prismenzone der Skapolithkrystalle mit Hilfe der erhalten gebliebenen natürlichen Flächen und künstlich hergestellter Spaltflächen am Theodolitgoniometer äquatorial stellte; es geben dann die künstlichen Flächen des Prismas I und II zwei von 90° abweichende Werte von ρ. Man erhält

157

ein sphärisches Dreieck I II O, dessen eine Seite a=I II gleich dem Winkel des Prismas ist, während die anderen von  $c=\rho(I)$  und  $b=\rho(II)$  gebildet werden. Daraus berechne ich  $\gamma$  und kann jetzt das rechtseitige Dreieck II OD auflösen, da von ihm gegeben sind  $c'=DO=90^{\circ}$ ,  $b=\rho(II)$  und der Winkel bei II  $\gamma'=180-\gamma$ . Der ermittelte Winkel bei D  $\beta'=\tau$ .

Überdies kann ich D II = a' berechnen.

Lege ich durch den Polpunkt Z der künstlichen Prismenzone und durch den Halbierungspunkt M des inneren Prismenwinkels einen Bogen, ebenso durch Z und den Mittelpunkt der

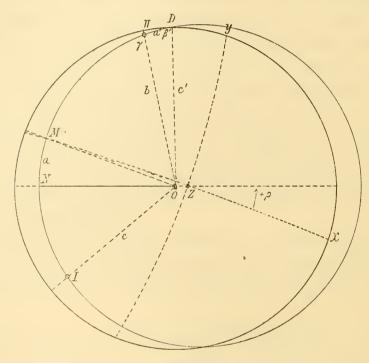


Fig. 8.

Projektion eine Gerade, welche die künstliche Prismenzone in N trifft ( $ND = 90^{\circ}$ ), dann ist  $MN = \rho$ .

Wenn I oder II außerhalb des Grundkreises der Projektion zu liegen kommen, werden die parallelen Gegenflächen gewählt; man hat dann nur zu achten, in welchem Quadranten pliegt. Fig. 7 und 8 geben nebeneinander die (für den speziellen Fall etwas modifizierte) Darstellung von Born, welcher die künstliche Prismenzone in den Grundkreis legt, und meine Darstellung.

Theoretisch ist die Aufgabe vollkommen gelöst, praktisch ergeben sich aber erhebliche Schwierigkeiten, da b und c sehr nahe an 90° kommen. Für den Wert von  $\tau$  ist dies nicht so von Bedeutung als für  $\rho$ . Dieser Wert läßt sich doppelt berechnen; trotz Verwendung zehnstelliger Logarithmen ergeben sich manchmal kleine Differenzen in den beiden Werten, dann nämlich, wenn  $\gamma' + \beta'$  sich von 180°,  $\gamma' - \beta'$  von 0° nur um wenige Minuten unterscheiden.

Die Resultate der Messung und die Berechnung von  $\tau$ , a und  $\rho$ , sowie von x sind bei den einzelnen Skapolithen:

## Mejonit a.

#### Natürliche Prismenzone

	φ	P
1.	0°	90°
2.	45 0'	90
3.	89 50	90
4.	$224 \ 58^{1}/_{2}$	89 581/2'
5.	314 55	$89 \ 54^{1}/_{2}$

#### Künstliche Prismenflächen

	φ	ρ
II	149° 46¹/2′	90° 3′
Ι	$269 \ 49^{1}/_{2}$	89 431/2

#### Daraus berechnet sich

 $\tau = 89^{\circ} 42' 25''$   $a = 9 49 23 (9^{\circ} 48' 14'')^{1}$   $\rho = 320 11 45$  x = 0.0000001713

## Mejonit b.

	φ	Р
1.	0°	90°
2.	135 1'	89 59'
3.	$315 \ 20^{1}/_{2}$	90

 $<sup>^1</sup>$  Der eingeklammerte Kontrollwert ist mit dem größeren Fehler behaftet. Die Bestimmungen gelten für  $\lambda = 600$ .

### A. Himmelbauer,

Alle Reflexe von natürlichen Flächen, 1 und 3 sehr gut, 2 etwas matt.

### Daraus berechnet sich

$$\tau = 89^{\circ} 58' 58''$$
 $a = 75 + 4 + 28'$ 
 $\rho = 270 + 0 = 0$ 
 $x = 0.0000000001546$  (Kern des Krystalles)

## Skapolith Grass Lake.

	φ	P	
1.	0°	90°	1
2.	$44 \ 221/2'$	90	
3.	$134 \ 45^{1/2}$	90	Spaltfläche
4.	314 59	90	>>

Alle Reflexe ziemlich matt, doch ist die Zone deutlich einstellbar.

I 103° 
$$81/2'$$
 87°  $481/2'$   
II 223  $501/2$  91 36

### Daraus berechnet sich

$$\tau = 87^{\circ} 44' 18'' \text{ (starke Abweichung!)}$$
  
 $a = 45 \quad 1 \quad 55 \quad (45^{\circ} 1' 55'')$   
 $\rho = 74 \quad 39 \quad 58$   
 $x = 0.00002386$ 

## Skapolith Bolton.

	φ	ρ	
1.	- 0°	90°	
2.	90 18'	90	Spaltfläche.
3.	224 451/2	90	

### Matte Reflexe

II 126° 
$$551/2'$$
 89° 59'
I 277 11 90 33
$$\tau = 88° 55' 14''$$

$$a' = 0 53 5$$

$$\rho = 164 14 56$$

$$x = 0.0000003903$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Wenn nicht anders angegeben, sind die Flächen natürliche Krystallflächen.

### Zur Kenntnis der Skapolithgruppe.

### Skapolith Arendal.

	φ	ρ	
1.	0°	90°	Spaltfläche.
2.	25 38'	90	
3.	180 33	90	Spaltfläche.

Reflexe ziemlich gut in der Zone einstellbar.

II 231° 33' 91° 26'  
I 81 43
$$\frac{1}{2}$$
 87 10 $\frac{1}{2}$   
 $\tau = 86° 32'$  5'' (starke Abweichung!)  
 $a' = 24$  26 52 (24° 28' 47'')  
 $\rho = 39$  32 28  
 $x = 0.00001003$ 

## Skapolith Gouverneur a.

	φ	ρ	
1.	0°	90°	Spaltsläche.
2.	44 23'	90	
3.	90 $11^{1}/_{2}$	90	Spaltsläche.
4.	180 1	90	»

#### Reflex matt.

II 
$$119^{\circ} 10^{1}/_{2}'$$
  $90^{\circ} 7'$ 
I  $271 47^{1}/_{2}$   $90^{\circ} 57$ 

$$\tau = 87^{\circ} 42' 26''$$

$$a' = 2 55 4 (2^{\circ} 54' 24'')$$

$$\rho = 169 12 43$$

$$x = 0.0000004723$$

### Skapolith Gouverneur b.

1.	0°	90°	Spaltsläche.
2.	181 16'	90	*
3.	270 581/2	90	>>

### Reflex matt.

II 93° 39
$$\frac{1}{2}$$
' 90° 23'  
I 229 30 90  $\frac{41}{2}$   
 $\tau = 89^{\circ} 22' 5''$   
 $a' = 6 48 58 (6^{\circ} 48' 54'')$   
 $\rho = 195 16 47$   
 $x = 0.000000007496$ 

11

### A. Himmelbauer,

### Couzeranit.

	<u> ဗ</u>	P
1.	0°	90°
2.	45 1/2'	90
3.	269 50	90

Reflexe gut.

I 90° 11' 89° 
$$44^{1}/2'$$
II 209 27 89 45

$$\tau = 89° 29' 50''$$

$$a' = 29 49 2 (29° 49' 1'')$$

$$\rho = 359 25 54$$

$$x = 0.000000000005085$$

### Marialith.

War relativ gut einzustellen, da um beide Reflexe eine Schar von Vizinalflächen in der Prismenzone angeordnet ist.

Die Zahl x läßt noch nicht unmittelbar den Fehler in der Bestimmung des außerordentlichen Brechungsquotienten erkennen (der ordentliche wird davon überhaupt nicht beeinflußt). Wenn  $\varepsilon_1$  der gefundene,  $\varepsilon$  der wirkliche außerordentliche Brechungsquotient ist, so ergibt sich aus

$$\frac{1}{\varepsilon^2} = \frac{1}{\varepsilon_1^2} + x$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2}{1 + x \varepsilon_1^2}}.$$

Ich habe die Berechnung für zwei charakteristische Fälle, nämlich den Skapolith von Grass Lake und den von Arendal durchgeführt — in beiden ist der Wert von x relativ groß —, um im allgemeinen zu sehen, welche Dezimalstelle noch beeinflußt wird.

Skapolith Grass Lake.

$$\epsilon' = 1.55120$$
 (für  $\lambda = 600$ )  $x = 0.00002386$ ;

daraus berechnet sich

$$\epsilon = 1.55115$$
,

also ein Fehler von fünf Einheiten der fünften Dezimalstelle.

Skapolith Arendal.

$$\varepsilon' = 1.54642$$
  $x = 0.00001003;$   $\varepsilon' = 1.54640,$ 

ein Fehler von zwei Einheiten der fünften Dezimalstelle.

Man kann also annehmen, daß durch die Orientierungsfehler innerhalb der Grenzen, wie sie bei meinen Skapolithprismen auftraten, die vierte Dezimale nicht mehr beeinflußt wird.

Zu ähnlichen Werten kommt übrigens auch Born. Für seine Annahme eines optisch positiven einachsigen Krystalles mit  $A=60^\circ$ ,  $\Delta_0=30^\circ$ ,  $\Delta_c=34^\circ$  berechnet er

$$o = 0.707106$$
, daher  $\omega = 1.41421$   
 $e = 0.657893$   $\approx = 1.52000$ 

Dann findet er, wenn die Änderung von  $\tau$  ungefähr 3°40′ beträgt und das Prisma so geschliffen ist, daß  $\rho$  annähernd  $=\frac{\pi}{2}$  ist (ungünstigster Fall), daß die vierte Dezimalstelle des Wertes für e um ungefähr eine Einheit zu groß sei; für  $\rho_0=\frac{\pi}{4}$  wird erst die fünfte Dezimalstelle eine Abweichung von etwa drei Einheiten zeigen. Für  $\rho=0$  wird die Änderung von  $\tau_0$  keinen Einfluß auf das Resultat ausüben.

# Schmelzpunktbestimmungen.

Untersuchungen isomorpher Mischungen bezüglich ihres Schmelzpunktes sind noch nicht zahlreich. Am genauesten ist die Plagioklasreihe bekannt durch die Versuche von C. Doelter<sup>1</sup> einerseits, A. Day und E. T. Allen<sup>2</sup> andrerseits. Dabei bestehen allerdings erhebliche Differenzen in den Bestimmungen, die einerseits ihren Grund in der Verschiedenheit der Bestimmungsmethode, andrerseits aber, und zwar hauptsächlich, in einer verschiedenen Auffassung des Schmelzpunktes selbst haben. Theoretisch ist ja der Schmelzpunkt sehr scharf bestimmt als Schnittpunkt der Tensionskurven fest-flüssig. Bei den Silikaten tritt aber an Stelle des Knickpunktes der beiden Geraden ein Schmelzintervall in Form einer Kurve auf. Doelter gibt als Ursache dieser Erscheinung an, daß sich zwischen den festen krystallisierten Zustand und den der geschmolzenen Flüssigkeit noch eine isotrope Phase einschiebe.3 Day und Allen und neuestens auch G. Tamann<sup>4</sup> nehmen an, daß der Krystall beim Schmelzen überhitzt werde. Eine Überhitzung ist nur beim Schmelzen möglich; sie kann, wie Tamann zeigt, im allgemeinen immer eintreten, wenn nur der Wärmefluß zum Krystall genügend groß ist, und sie wird bei um so geringerem Wärmefluß eintreten, je geringer die maximale lineare Krystallisationsgeschwindigkeit des Krystalles ist; natürlich ist sie auch noch von der Größe der Krystalle abhängig.

Zwischen den Auffassungen Doelter's und Tamann's bezüglich des Schmelzpunktes besteht übrigens kein so wesentlicher Unterschied, wenn man den Punkt, bei welchem sich nach Doelter der Krystall in die isotrope Phase umwandelt  $(T_1)$ , als Schmelzpunkt auffaßt. Die isotrope Phase wäre dann eine Flüssigkeit mit großer innerer Reibung.

Über Schmelzpunkte an Skapolithen liegen nur zwei Angaben vor. C. Doelter <sup>5</sup> bestimmte den Schmelzpunkt von

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Diese Sitzungsberichte, CXV, 1906, p. 617.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie, 1906, LIV, p. 1.

<sup>3</sup> L. c., p. 9.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie, 1909, LXVIII, p. 257.

Neue Bestimmungen von Schmelzpunkten. Tschermak's Min. u. petr. Mitt., 1902, XXI, p. 23.

Mejonit mit 1155°, A. Brun,¹ welcher den Mejonit zu seinem Typus II (Minerale, deren Schmelzpunkt nicht mit dem molekularen Zerfall zusammenfällt) rechnet, findet für Mejonit von der Somma Zerfall bei 1250°, Schmelzpunkt bei 1330°, Werte, die wie die meisten der Bestimmungen dieses Autors, viel zu hoch liegen — ich verweise bezüglich der Mängel bei der Bestimmung auf die kritischen Besprechungen bei Doelter.

Durch die Liebenswürdigkeit Herrn Prof. C. Doelter's war es mir ermöglicht, an mehreren Skapolithen Schmelzpunktbestimmungen vorzunehmen. Die Untersuchung geschah in dem Doelter'schen Heizmikroskop, an dem in neuester Zeit noch einige kleinere Änderungen angebracht worden waren.<sup>2</sup>

Ich bestimmte einerseits die Temperatur  $T_1$ , bei der Abschmelzung der Kanten eintritt, und  $T_2$ , bei der alles geschmolzen ist. Zwischen beiden Punkten, näher an  $T_1$  liegt der eigentliche Schmelzpunkt des Silikates.

Zur Schmelzpunktbestimmung wurden nur die reinsten Skapolithe genommen, die vorher noch mikroskopisch geprüft worden waren. Jeder einzelne Versuch dauerte vom Momente der ersten Kantenabrundung an etwa zwei Stunden.

## Mejonit Vesuv.

Die kleinsten Körnchen des Mejonitpulvers lassen bei 1138° den Beginn der Kantenschmelzung erkennen.  $T_1 = 1138$ °.

1153° die kleineren Körner schmelzen unter Blasenwerfen;

1178° die kleinen Körner sind bereits zu einer durchsichtigen Flüssigkeit geschmolzen; auch die großen Körner beginnen zu schmelzen.  $T_2 = 1178$ °;

1210° in den farblosen Flüssigkeitstropfen scheiden sich ganz kleine feste Partikelchen (die daher intensiv leuchten im Gegensatz zur schwächer leuchtenden Schmelze) aus. Die Trübung der Tropfen durch diese feste Substanz nimmt zuerst zu, bleibt dann konstant, erst bei 1350° beginnt sie langsam zu schwinden;

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Untersuchungen über den Schmelzpunkt von Mineralien etc. Archiv de soc. phys. et nat., Genf 1902, XIII (zitiert nach Groth, XXXIX, p. 201).

Beschreibung bei Doelter, diese Sitzungsberichte CXIII, 1904, p. 495; ferner K. Herold, Die Umschau, 1909, XIII, Nr. 49.

Bei 1380° sind die Tropfen fast alle vollständig rein. Die Temperatur wurde nun noch bis 1400° gesteigert, dann wurde durch Einschaltung von Widerstand langsam zurückgegangen;

bei 1348° begann eine Wiederkrystallisation von noch vorhandenen Keimen aus;

bei 1320° wurde die Temperatur wieder langsam erhöht, die ausgeschiedenen Nadeln begannen bei 1378° zu schmelzen und bei 1343° wieder zu krystallisieren. Die Krystallisation dauerte bis 1285° an.

Nach dem Abkühlen der Masse zeigte sich, daß dieselbe fast gänzlich aus einem wirren Aggregate feinster Nädelchen mit  $\alpha'$  in der Längserstreckung der Nadeln bestand. Eine nähere Untersuchung war wegen ihrer Kleinheit nicht möglich. Behufs genauerer Prüfung gedenke ich Versuche in größerem Maßstabe anzustellen.

## Skapolith Grass Lake.

Das feinste Pulver beginnt bei 1125° eine Kantenabrundung zu zeigen.  $T_1 = 1125$ °.

1138° deutliches Schmelzen der kleinen Körner, Kantenrundung der größeren;

 $1198^{\circ}$  die kleinen Körner sind vollkommen zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen, auch die größeren schmelzen schon deutlich.  $T_2=1198^{\circ}$ . Dabei kann schon der Beginn einer körnigen Ausscheidung in den Tropfen konstatiert werden.

1240° bis 1260° stärkere Ausscheidung, die erst bei 1350° zu verschwinden beginnt. Bei 1400° ist alles zur durchsichtigen Schmelze verwandelt. Temperatur zurück;

bei 1368° deutliche Krystallisation; die Krystallisationsgeschwindigkeit ist groß, bei 1300° ist der größte Teil der Schmelze bereits zu feinsten Nädelchen auskrystallisiert. Bei 1300° wurde angehalten und wieder langsam erhitzt.

1348° Beginn des Schmelzens, das einige Zeit fortgesetzt wurde. Bei Einschaltung des Widerstandes begannen von den vorhandenen Keimen aus bei 1343° neue Nadeln anzuschießen, die sich bei weiterem Sinken der Temperatur rasch vermehrten (besonders in dem Intervall 1310° bis 1285°). Ende der Krystallisation bei 1203°.

Die Nadeln, welche den größten Teil der Schmelze ausmachen, sind relativ groß, gerade auslöschend und haben  $\alpha'$  in der Längsrichtung.

## Skapolith Arendal.

Kantenrundung bei 1150°.  $T_1 = 1150°$ .

Bei 1164° konnten an einem größeren Korn bei Beleuchtung mit Bogenlicht noch deutlich einheitliche Polarisationsfarben konstatiert werden, ein Beweis, daß das Mineral vor seinem Schmelzen nicht zerfällt oder sich umlagert.

1178° deutliches Schmelzen.

1238° alles ist geschmolzen.  $T_2=1238$ °. In der Flüssigkeit treten neben Bläschen myelinartige Anhäufungen einer festen feinkörnigen Substanz auf, die bei 1300° noch nicht verschwindet. Bei 1400° war alles geschmolzen.

Bei 1258° Beginn einer Nadelbildung von Bläschen aus, die bis 1223° deutlich wachsen. Beim Steigern der Temperatur schmelzen sie in einem Intervall von 1338° bis 1350°. Bei Einschaltung von Widerstand wurde bei 1220° an einer Stelle eine sphärolithische Krystallisation beobachtet, die sehr rasch heranwuchs. Das Wachstum konnte bis 1100° verfolgt werden.

Die in sphärolithischen Aggregaten gebildeten Krystallnadeln haben  $\alpha'$  in der Längsrichtung.

# Skapolith Gouverneur.

1128° Beginn der Kantenschmelzung.  $T_1 = 1128$ °.

1148° die kleineren Körner sind bereits vollkommen geschmolzen.

1183° auch die größeren Körner deutlich geschmolzen.  $T_2 = 1183$ °.

Allmählich stärker werdende Ausscheidung einer festen Substanz in der Flüssigkeit, die über 1300° erst langsam verschwindet (die Temperatur wurde bei diesem Versuche, der zuerst angestellt wurde, nicht näher bestimmt, da mir der Vorgang noch nicht klar war).

Beim Sinken der Temperatur wurde die erste Krystallisation spät, bei 1180° festgestellt, sie dauerte bis 1090°. Hierauf wurde wieder die Temperatur gesteigert, wobei konstatiert

werden konnte, daß bei 1300° noch nicht alle ausgeschiedenen Nadeln geschmolzen waren;

bei 1201° trat Wiederkrystallisation ein, bei 1160° hatten sich bereits zahlreiche Nadeln gebildet, deren Wachstum noch bis 1145° verfolgt wurde.

Nach dem Erkalten wurde die Schmelze untersucht; sie war größtenteils krystallisiert und bestand aus wirr durcheinanderliegenden Nadeln, die bald gerade, bald schiefe Auslöschung zeigten (je nach der räumlichen Orientierung) und  $\alpha'$  in der Längsrichtung hatten.

### Couzeranit.

1143° Kantenrundung.  $T_1 = 1143$ °.

1156° die kleinen Körner sind geschmolzen, die größeren an den Kanten abgerundet.

1178° deutliches Schmelzen der größeren Körner. T<sub>2</sub>=1178°.

1200° Bildung einer klaren Flüssigkeit, in der eine ganz feine Trübung verteilt ist. Die Trübung verschwindet erst bei 1340° vollkommen und beginnt bereits bei 1328° wieder aufzutreten. Bei nochmaligem Ansteigen der Temperatur wurde bei 1320° Schmelzung, bei 1318° Wiederkrystallisation festgestellt.

Die erkaltete Schmelze bildet ein isotropes Glas, in dem einige größere Sphärolithe verteilt sind. Die Nadeln, welche diese Sphärolithe zusammensetzen, haben  $\alpha'$  in der Längsrichtung.

### Marialith.

 $1088^{\circ}$  Beginn einer Kantenschmelzung an den kleinen Körnern.  $T_1 = 1088^{\circ}$ .

1110° die kleinen Körner sind deutlich geschmolzen, die größeren gerundet.

1233° Schmelzen der größeren Körner.  $T_2 = 1233$ °.

1160° die Schmelze ist noch sehr zähflüssig, so daß die Gestalt der geschmolzenen Körner noch ungefähr beibehalten wird.

Bei 1200° wolkige Trübungen, die bei 1300° deutlich sich als aus feinen Körnchen bestehend erkennen lassen.

1350° die Wolken beginnen sich aufzulösen.

Beim Zurückgehen der Temperatur konnte, trotzdem einzelne Keime noch erhalten waren, keine Krystallisation beobachtet werden.

Da die Schmelzpunkte der einzelnen Mischungsglieder vom Mejonit bis zum Couzeranit nur Unterschiede aufweisen, die innerhalb der Fehlergrenzen liegen, so ist eine Entscheidung darüber, ob die Skapolithe — vorausgesetzt, daß sie sich vor dem Schmelzen nicht umwandeln, was ich aber für sehr unwahrscheinlich halte — dem Typus I oder II nach Roozeboom gehorchen, nicht möglich; in dem letzteren Falle läge ein nur wenig ausgesprochenes Maximum vor. Was die Ausscheidung in der Schmelze anbelangt, liegt es nahe, an Plagioklase zu denken, womit auch der hohe Schmelzpunkt und das Krystallisationsvermögen übereinstimmt. Versuche in größerem Maßstabe sollen eine genauere Prüfung ermöglichen.

# Darstellung der Kieselsäuren.

In einer Reihe von Arbeiten wurden von G. v. Tschermak und seinen Mitarbeitern¹ aus Silikaten die ihnen entsprechenden Kieselsäuren darzustellen versucht. Die theoretischen Grundlagen dieser Arbeiten sind teilweise nicht ohne Widerspruch geblieben; v. Bemmelen, E. Mügge und F. Jordis haben sich gegen die Möglichkeit der Existenz von Kieselsäuren oder deren Bestimmung ausgesprochen, wogegen Tschermak in einer Erwiderung den von ihm eingenommenen Standpunkt verficht. Da ich für später eine eingehende Besprechung der diesbezüglichen Fragen vorbereite, vermeide ich hier die theoretische Behandlung.

Die Methode blieb dieselbe wie in den früheren Versuchen, nur wurde in einzelnen Fällen versucht, die Lage des Knickpunktes durch dreistündige Messung genauer zu fixieren, eine Bestimmung, die nur den Nachteil hatte, daß ich dabei die Nacht hindurch im Institut bleiben mußte.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Diese Sitzungsberichte, 1903 bis 1909; Zeitschr. f. phys. Chemie, 1905, p. 349.

#### A. Himmelbauer.

Die Versuche, aus den Skapolithen die entsprechenden Kieselsäuren darzustellen, reichen bis in das Jahr 1906 zurück. Zuerst wurden Mejonit vom Vesuv und die Skapolithe von Arendal, Gulsjö und Malsjö und Bolton mit Salzsäure behandelt; nachdem durch eine Unvorsichtigkeit eines Dieners die Versuche mit dem Skapolith von Bolton vernichtet worden waren, zersetzte ich noch den Skapolith von Grass Lake und den Couzeranit von Ariége.

Bei den letzten Versuchen wurde die Behandlung des Mineralpulvers im elektrischen Ofen etwas modifiziert, indem immer nur kleine Mengen Pulver in die Salzsäure eingetragen wurden; diese verblieben bis zu ihrer vollständigen Zersetzung im Ofen. Diese Abänderung, die dann auch bei der Behandlung mit kalter Salzsäure angewandt wurde und die zuerst Fräulein D. Fogy bei ihren Versuchen am Vesuvian und Cordierit (noch nicht veröffentlicht) erprobte, ermöglicht eine viel raschere Zersetzung des Materiales; auch das Zusammenballen des Pulvers, wodurch ein Teil desselben vor Zersetzung geschützt wird, kann so größtenteils verhindert werden.

Die einzelnen Versuche sind:

## Mejonit Vesuv.

Bei portionenweisem Eintragen des äußerst fein zerriebenen Pulvers in verdünnte Salzsäure wurde in einem Zeitraume von drei bis fünf Wochen vollständige Zersetzung erreicht. Die Säure war nach dem Auswaschen sehr feinflockig; unter dem Mikroskop zeigten die Splitter die Form des ursprünglichen Mineralpulvers und waren vollständig isotrop. Behufs Prüfung der Säure auf ihre Reinheit wurde dieselbe bei den ersten Versuchen nach dem Glühen mit Flußsäure abgeraucht, später wurde sie mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und nach den gewöhnlichen analytischen Methoden im Filtrat des Siliciumoxydes Tonerde, Calciumoxyd und Magnesiumoxyd bestimmt.

#### Versuch I.

Die Säure, in ein zylindrisches Glasgefäß eingefüllt, wurde, noch ehe alles darüberstehende Wasser verschwunden war, zu

wägen begonnen. Das Wägungsintervall betrug zunächst 12<sup>h</sup> (9<sup>h</sup> Vormittag und 9<sup>h</sup> abends); in der Nähe des Knickpunktes wurde dann alle 3<sup>h</sup> gewogen.

Unter I sind die Gewichte bei der Säure bei den einzelnen Wägungen angeführt.

	I	II	Differenz
12 stündig	2.6233		
	2·1617 1·8488		
3 stündig	1.6316		
	1·5118 1·3911		
	1·2761 1·1800	1.2520	$0.0961$ $0.0805 = d_3$
	1·0995 1·0776	$ \begin{array}{l} 1 \cdot 0754 = g_3 \\ 1 \cdot 0535 = g_4 \end{array} $	$0.0219 = d_4$ $0.0075 = d_5$
	1·0701 1·0658	$1.0460 = g_5$	3
Nach O Tames	1.0635	1.0450	
Nach 2 Tagen	1 0094	1.0453	

Die Säure blieb nach der letzten Wägung bei  $1\cdot0635\,g$  drei Tage stehen; dann wurde sie gewogen (Gewicht  $1\cdot0694$ ) und sogleich eine Quantität von  $0\cdot9866\,g$  geglüht. Es ergab sich ein Glühverlust von  $0\cdot2139\,g$ , demnach  $\mathrm{Si}\,\mathrm{O}_2$   $0\cdot7727\,g$ . Die geglühte Säure, mit Natriumcarbonat aufgeschlossen, ergab  $0\cdot7620\,g$ , also bleibt ein Rest von  $0\cdot0107\,g$ ; in diesem wurden bestimmt  $0\cdot0031\,g$   $\mathrm{Ti}\,\mathrm{O}_2$ ,  $0\cdot0050\,g$   $\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3+\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ ,  $0\cdot0030\,g$   $\mathrm{Ca}\,\mathrm{O}$ , Spur Mg O.

In Übereinstimmung mit der mikroskopischen Beobachtung ergibt sich, daß der Rückstand wesentlich einem Augit angehört. Die schwarzen Körner dieses Minerales konnten trotz sorgfältigen Aussuchens nicht vollständig entfernt werden.

Ich rechne den Rest auf einen Diopsid der Formel Ca<sub>2</sub> Mg Fe Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> um; das dürfte der Zusammensetzung des Augits nahekommen. Diesem Diopsid entspricht das Molekulargewicht 466·1, seinem Rest (frei von SiO<sub>2</sub>) 224·5; daraus

berechnet sich zunächst ein Rückstand von 0·2222 g für die beim Glühen verwendete Menge und 0·0241 g für die ganze Säure (bei der letzten Wägung).

Dieser Betrag von 0.0241 g ist von allen Säuregewichten abzuziehen; man erhält dann die Gewichte der reinen Säure II.

Für das letzte Gewicht 1.0453 ergibt sich ein Wasserverlust von 0.2384 g.

Nach der gewöhnlichen Formel berechnet sich das Gewicht der Säure am Knickpunkt

$$g_w = g_3 - d_3 \frac{d_4 - d_5}{d_3 - d_5} = 1.0595$$

und ein Wassergehalt von 23 · 20/0.

II.

Bei einem anderen Versuche, bei dem die Wägung etwas spät begonnen wurde, erhielt ich die Gewichte (12stündiges Wägungsintervall):

Ι	II	
1.0080	0.9912	0.0040
0.9240	$0.9072 = g_3$	$0.0840 = d_3$
0.9214	$ \begin{array}{c} 0.9046 = g_4 \\ 0.9033 = g_5 \end{array} $	$0.0026 = d_4$
0.9201	$0.9033 = g_5$	$0.0013 = d_5$
0.9169	0.9001	
0.9173	0.9005	
0.9143	0.8975	

Bei dem zuletzt angeführten Gewichte wurde eine Menge von  $0.8357\,g$  geglüht und ergab einen Glühverlust von  $0.1729\,g$ , demnach  $0.6628\,g\,\mathrm{Si}\,\mathrm{O}_2$ . In letzterem war ein Rest von  $0.0076\,g$ , der nicht näher analysiert wurde.

Unter der gleichen Annahme eines diopsidischen Augites berechnet sich für die beim Glühen verwendete Menge ein Rest von 0.0158 g, für die Säure bei der letzten Wägung ein solcher von 0.0167 g. Dieser Betrag, von allen Gewichten abgezogen, gibt die Gewichte unter II.

Der Wassergehalt für die ganze Säure ist 0.1928 g.

Es ergibt sich ferner ein Gewicht beim Knickpunkte  $g_w = 0.9059 g$  und ein Wassergehalt von  $22 \cdot 2^{\circ}/_{0}$ .

Die trockene Säure färbte sich mit Methylenblauberlinerblau.

## Skapolith Grass Lake.

Äußerst fein geschlämmtes Pulver wurde portionenweise in heiße verdünnte Salzsäure (Temperatur ungefähr 60°) eingetragen. Zur vollständigen Zersetzung von ungefähr 2.8 g Skapolith waren sieben Monate nötig.

Die erhaltene Säure war pulverig; unter dem Mikroskop erwies sie sich als vollkommene Pseudomorphose nach dem Skapolith; fast alle Körner waren isotrop, nur sehr wenige zeigten schwache Aufhellung, ließen also nicht vollständige Zersetzung erkennen.

Die Wägung der Säure geschah in Intervallen von 12 Stunden, später dreistündig, doch war der Knickpunkt bereits überschritten.

		I	II	
	vormittags		2.7675	
	abends		1.9871	$0.7804 = 4 d_3$
	vormittags		$1.5724 = g_3$	$0.4147 = d_A$
	mittags		$   \begin{array}{c}     1 \cdot 5674 = g_4 \\     1 \cdot 5657 = g_5   \end{array} $	$0.0050 = d_5$
3	nachmittags	1.5928	$1.5657 = g_5$	J
6	»	1.5925	1.5654	
		1.5892	1.5621	

Bei dem Gewichte 1·5892 wurde eine Menge von 1·4980 geglüht und ergab 0·2521 g Glühverlust, also 1·2459 g SiO<sub>2</sub>. Mit Natriumcarbonat aufgeschlossen, wurde bestimmt 1·2325 g SiO<sub>2</sub>, also ein Rückstand von 0·0134.

Dieser Rückstand wird in Übereinstimmung mit dem mikroskopischen Befund als unzersetzter Skapolith gedeutet. Da der untersuchte Skapolith aus 69% Molekularprozenten Mejonit und 31 Molekularprozenten Marialith besteht, muß der gefundene Rückstand auf diese Werte umgerechnet werden; es ergibt sich 0.0256 g für die zum Glühen verwendete Menge

und 0.0271 für die ganze Säure bei der letzten Wägung. Die um diesen Betrag korrigierten Werte stehen unter II.

Der totale Wasserverlust für die letzte Wägung beträgt 0.2675 g. Daraus berechnet sich das Gewicht beim Knickpunkte zu 1.5690 und der Wassergehalt der Säure 17.5%.

Das Resultat ist durch die zu große Säuremenge etwas unsicher.

Mit Methylenblau nahm die Säure eine lichtblaue Färbung an.

## Skapolith Gulsjö.

I.

Das geschlämmte Pulver wurde zwei Monate mit kalter Salzsäure behandelt und blieb dann 25 Tage im elektrischen Ofen. Die gewaschene Säure war feinpulverig. Die Wägungen wurden in einem Intervall von 12 Stunden ausgeführt, in der Nähe des Knickpunktes dreistündig.

	I	II	
$9^{\rm h}$ abends	2.9162		
9 vormittags	2.4349	2.4100	
9 abends	1.9157	$1.8908 = g_2$	$0.3107 = d_3$
6 früh	1.6050	$1.5801 = g_3$	$0.0423 = d_4$
9 vormittags	1.5627	$1.5378 = g_4$	$0.0048 = d_5$
12 mittags	1.5579	$1.5330 = g_5$	0 0040 - 115
3 nachmittags	1.5533		
6 »	1.5514		
9 abends	1.5520		
Nach 3 Wochen	1.5485	1.5236	

Bei dem letzten Gewichte wurde ein Teil der Säure, nämlich 1·0331 g, geglüht und ergab 0·1731 g  $\rm H_2O$ , also 0·8600 g  $\rm SiO_2$ . Mit Natriumcarbonat aufgeschlossen, wurden bestimmt 0·8520 g  $\rm SiO_2$ , also ein Rest von 0·0080 g. In diesem waren enthalten 0·0021 g  $\rm Fe_2O_3+Al_2O_3$ , 0·0059 g  $\rm CaO+Mg_2\,P_2O_7$ .

Da der Skapolith von Gulsjö 51 Molekularprozente Mejonit und 49 Molekularprozente Marialith enthält, muß der Rest entsprechend umgerechnet werden; man erhält für ihn 0.0166 g für die geglühte Quantität und 0.0249 für die ganze Säure bei der letzten Wägung. Spalte II gibt die damit korrigierten Werte.

Der Wasserverlust der Säure bei der letzten Wägung ist 0.2595 g.

Dann ist  $g_w = 1.5420 g$  und der Wassergehalt beim Knickpunkte  $18.00/_0$ .

II.

Eine zweite Bestimmung an feinst geschlämmtem Materiale, das ungefähr drei Monate mit heißer Salzsäure zersetzt worden war, ergab:

	I	II
9h	vormittags 3:5682	
9	abends 2.7647	
9	vormittags 2.0583	2.0239
9	abends 1.3135	1.2791
12	nachts 1.1127	1.0783
3	morgens 0.9135	0.8791
6	» 0·7521	0.7177
9	vormittags 0.7184	0.6840
12	mittags 0.7188	
3	nachmittags 0.7179	
	0.7198	

Bei dem letzteren Gewichte gab eine Säuremenge von  $0.7080\,g\,\,0.1274\,g\,\,\mathrm{H_2O}$ , also  $0.5806\,g\,\,\mathrm{Si}\,\mathrm{O_2}$ ; dieses, mit  $\mathrm{Na_2CO_3}$  aufgeschlossen, lieferte  $0.5643\,g\,\,\mathrm{Si}\,\mathrm{O_2}$ , also einen Rest von  $0.0163\,g$ , in dem  $0.0028\,g\,\,\mathrm{Al_2O_3} + (\mathrm{Fe_2O_3})$  und  $0.0120\,g\,\,\mathrm{CaO}$  bestimmt wurden.

Der für die ganze Menge berechnete Wassergehalt beträgt 0·1295 g.

Der Knickpunkt ist hier 0.6840 selbst, da hier die Kurve selbst in eine Gerade abbricht. Der Wassergehalt beträgt 18.7%<sub>0</sub>.

Die Bestimmungen an dem Skapolith von Malsjö konnten nicht verwendet werden, da der unzersetzte Rest zu groß war.

## Skapolith Arendal.

Das äußerst fein pulverisierte Material wurde zunächst acht Monate mit kalter Salzsäure behandelt und kam dann

45 Tage in den elektrischen Ofen. Die erhaltene Säure war pulverig; mit Ausnahme weniger Körnchen war alles isotrop; an einem doppelbrechenden Körnchen wurde ein optisches Verhalten konstatiert, das dem Muskovit entspricht, andere waren unzweifelhaft Skapolithe. Die Wägungen waren zunächst 12 stündig, dann dreistündig.

9h vormittags	1·2412 1·0799 0·9592 0·9327 0·9320 0·9317	II $1 \cdot 7246$ $1 \cdot 1295$ $0 \cdot 9682 = g_2$ $0 \cdot 8475 = g_3$ $0 \cdot 8210 = g_4$ $0 \cdot 8203 = g_5$ $0 \cdot 8200$ $0 \cdot 8222$	$0.1207 = d_3$ $0.0265 = d_4$ $0.0007 = d_5$
---------------	--	--	--

Eine Menge von  $0.7161\,g$  ergab  $0.1123\,g$  H<sub>2</sub>O, also  $0.6038\,g$  SiO<sub>2</sub>. Das mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aufgeschlossene Material lieferte  $0.5635\,g$  SiO<sub>2</sub>, also einen bedeutenden Rückstand  $0.0403\,g$ . Die Analyse desselben ergab viel Tonerde,  $0.0171\,g$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MnO),  $0.0028\,g$  CaO, Spur MgO.

Für die Berechnung treffe ich aber trotzdem wieder die Annahme, alles unzersetzte Material bestünde nur aus Skapolith; dann beträgt der Rückstand 0.0856 g, respektive 0.1117 g; letzterer Wert, von den Säuregewichten abgezogen, gibt die Gewichte der reinen Säure unter II.

Der Wassergehalt für die Säure bei der letzten Wägung beträgt 0·1465 g.

Aus diesen Daten berechnet sich das Gewicht beim Knickpunkte zu 0.8215 g und der zugehörige Wassergehalt 17.7 g.

#### Couzeranit.

Das fein geschlämmte Mineral wurde durch zehn Monate in heißer Salzsäure zersetzt; die gebildete Säure ist feinpulverig, die Kieselsäurepseudomorphosen sind fast alle isotrop.

Die Wägungen wurden 12stündig, unmittelbar nach dem Knickpunkte dreistündig vorgenommen.

### Zur Kenntnis der Skapolithgruppe.

		I	II
9h	vormittags	2.6125	2:5764
$9^{\rm h}$	abends	1.8472	1.8111
9	vormittags	1.2937	1.2576
12	mittags	1.2926	1.2565
3	nachmittags	1.2926	1.2565
12	mittags	1.2926	1.2565

nach 1 Tage ......... 1·2919 1·2558

Eine Menge von  $1.2304\,g$  gab  $H_2O$   $0.1956\,g$ , daher  $SiO_2$   $1.0348\,g$ . Mit Natriumcarbonat aufgeschlossen, wurden erhalten  $1.0201\,g$   $SiO_2$ , demnach Rest  $0.0147\,g$ ; in diesem  $0.0119\,Al_2O_3+Fe_2O_3+CaO$ ,  $0.0044\,Mg_2P_2O_7$ .

Die Umrechnung ergibt als Rest für die zum Glühen verwendete Menge 0.0344 g und für die Säure 0.0361 g; die damit korrigierten Säuregewichte stehen unter II.

Der Wassergehalt der Säure bei der letzten Wägung beträgt 0.2054 g.

Der Knickpunkt ist 1.5265 g selbst, der entsprechende Wassergehalt  $16.4 / _{0}$ .

Die Färbung mit Methylenblau war lichtblau.

Der Wert dieser Bestimmungen wird einigermaßen beeinträchtigt durch die Eigenschaft der Skapolithe, niemals vollkommen frei von Einschlüssen, primären sowohl als auch sekundären, zu sein. Sieht man von dem Skapolith von Grass Lake ab, so macht sich aber wieder eine gesetzmäßige Abnahme des Wassergehaltes der Säure mit steigendem Marialithgehalt geltend.

Mejonit	23.20/0	22.20/0	Mittel	22.70/0 H <sub>2</sub> O
Skapolith Gulsjö	, ,	18.7		18.4
» Arendal				17.7
Couzeranit				16.4

Für den Mejonit ergibt sich eine Säure, welche den Wassergehalt der Metakieselsäure hat, also eine Polymere der Metakieselsäure mit  $22\cdot98\,^{\circ}/_{\scriptscriptstyle 0}$  H $_{\scriptscriptstyle 2}$ O. Es möge die Polymere Si $_{\scriptscriptstyle 6}$  H $_{\scriptscriptstyle 12}$ O $_{\scriptscriptstyle 18}$  gewählt werden, entsprechend der einfachsten Formel des Mejonits. Die Wassergehalte der übrigen Säuren

werden am besten durch die Annahme einer Säure  $\mathrm{Si_9}\,\mathrm{H_{10}}\mathrm{O_{23}}$  erklärt, die sich mit der Formel des Marialithes leicht in Übereinstimmung bringen läßt. Diese Säure hat einen Wassergehalt von  $14\cdot22^{\,0}/_{0}$ .

Die den Mischungsgliedern entsprechenden Säuren hätten dann folgende Wassergehalte:

Skap.	Grass Lake	69	Me,	31	Ma;	gefunden	$17.50/_{0}$ ,	theor.	19.67%
_	Gulsjö						18.7	>>	18.04
>>	Arendal	46	>>	54	>>	>	17:7	<b>»</b>	17.61
Couz	eranit Ariége	28	>	72	>	»	16.4	>	16.18

Wenn man unter Zugrundelegung der gefundenen Kieselsäuren sich eine Vorstellung über den Aufbau der beiden Silikate, des Mejonits und des Marialiths machen will, so bekommt man als einfachste Konstitution folgende:

$$\label{eq:mejonit} \begin{array}{lll} \text{Mejonit} & \dots & 2\operatorname{Si}_2\operatorname{Al}_2\operatorname{CaO}_8 + \operatorname{Si}_2\operatorname{Al}_2\operatorname{Ca}_2\operatorname{O}_9 \\ \text{Marialith} & \dots & 2\operatorname{Si}_3\operatorname{Al}\operatorname{NaO}_8 + \operatorname{Si}_3\operatorname{Al}\operatorname{Na}_2\operatorname{ClO}_8 \end{array}$$

wobei also Mejonit und Marialith als Doppelsalze aufgefaßt werden.

Wenn wieder mit — die Bindung — O — dargestellt wird, ist ein relativ einfaches Bild des Aufbaues folgendes:

Wie eine im Sinne der Vorstellung von v. Bemmelen aufgebaute Kiesel»säure« diese Verhältnisse erklären soll, ist ohne Annahme einer Menge von erklärenden Hypothesen nicht denkbar.<sup>1</sup>

Die Skapolithe tragen also in krystallographischer, physikalischer und chemischer Hinsicht die Kriterien einer isomorphen Reihe an sich; innerhalb der Fehlergrenzen sind ihre

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ich möchte übrigens hier, einer späteren Erörterung vorausgreifend, erwähnen, daß sich die großzügig angelegten Arbeiten von P. v. Weimarn sehr gut mit der Tschermak'schen Hypothese in Einklang bringen lassen.

Zur Kenntnis der Skapolithgruppe.

Eigenschaften kontinuierliche Funktionen ihrer Zusammensetzung. Die Fehler sind hier ziemlich groß; sie werden wesentlich bedingt durch die Unreinheit des Materiales.

Die vorliegende Arbeit wurde im mineralogisch-petrographischen Institut der Universität ausgeführt; den Vorständen desselben, Herrn Hofrat Dr. G. v. Tschermak und Herrn Prof. Dr. F. Becke danke ich ergebenst für die Erlaubnis, die reichhaltige Instrumenten- und Mineraliensammlung für meine Arbeit uneingeschränkt benutzen zu dürfen, ebenso Herrn Prof. Dr. C. Doelter für die Beistellung des Heizmikroskopes. Herrn Direktor Dr. F. Berwerth und Herrn Kustos Dr. R. Köchlin bin ich für die Schenkung von Untersuchungsmaterial aus dem k. k. Hofmuseum (Mejonit vom Vesuv und Skapolith von Bolton) ebenfalls zu Danke verpflichtet.